BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ERSTES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1910—1919 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

DREIUNDZWANZIGSTER, VIERUNDZWANZIGSTER UND FÜNFUNDZWANZIGSTER BAND

ALS ERGÄNZUNG
DES DREIUNDZWANZIGSTEN, VIERUNDZWANZIGSTEN UND FÜNFUNDZWANZIGSTEN BANDES DES HAUPTWERKES

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1936

Mitarbeiter:

Günther Ammerlahn
Margarete Baumann
Gertrud Berend
Georg Cohn
Ilse Gaede
Emil Gerisch
Gustav Haas
Hermann Homann
Edith Josephy
Benno Kühn
Gerhard Langer
Elisabeth Materne
Hermann Mayer
Rudolf Ostertag
Karl Ott
Fritz Radt
Otto Sachtleben
Eugen Weegmann

Printed in Germany.

Inhalt.

Dritte Abteilung.

Heterocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

9. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 2 N).

I. Stammkerne.

II. Oxy-Verbindungen.

III. Oxo-Verbindungen.

IV. Carbonsäuren.

A. Monocarbonsäuren.

B. Dicarbonsäuren.

C. Tricarbonsäuren.

D. Tetracarbonsäuren.

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

Jahr	A.	A. ch.	Am.	Am. Soc.	Ann. Phys.	Ar. Pth.	Ar.	B.	Bio-chem. J.	Bio. Z.	Bl.
1910	372—377	[8] 19—21	43—44	32	[4] 31—33	62—63	248	43		23—29	[4] 7
1911	378—385	22—24	45—46	33	34—36	64—66	249	44		30—37	9
1912	386—394	25—27	47—48	34	37—39	67—70	250	45		38—47	11
1913	395—402	28—30	49—50	35	40—42	71—74	251	46	7	48—57	13
1914	403—406	[9] 1—2		36	43—45	75—77	252	47	8	58—67	15
1915	407—410	3—4		37	46—48	78	253	48	9	68—71	17
1916	411	5—6		38	49—51	79	254	49	10	72—77	19
1917	412—413	7—8		39	52—54	80—81	255	50	11	78—84	21
1918	414—417	9—10		40	55—57	82—83	256	51	12	85—92	23
1919	418—419	11—12		41	58—60	84	257	52	13	93—100	25
1920	420—421	13—14		42	61—63	85—88	258	53	14	101—112	27
1921	422—425	15—16		43	64—66	89—91	259	54	15	113—126	29
1922	426—429	17—18		44	67—69	92—95	260	55	16	127—133	31
1923	430—434	19—20		45	70—72	96—100	261	56	17	134—143	33
1924	435—440	[10] 1—2		46	73—75	101—104	1924	57	18	144—154	35
1925	441—445	3—4		47	76—78	105—110	1925	58	19	155—166	37
1926	446—450	5—6		48	79—81	111—118	1926	59	20	167—179	39
1927	451—459	7—8		49	82—84	119—126	1927	60	21	180—191	41
1928	460—467	9—10		50	85—87	127—138	1928	61	22	192—203	43
1929	468—476	11—12		51	[5] 1—3	139—146	1929	62	23	204—216	45
1930	477—484	13—14		52	4—7	147—158	1930	63	24	217—229	47
1931	485—491	15—16		53	8—11	159—162	1931	64	25	230—243	49

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1910	101—102	33	34	150—151	49	40	64—70		8	8	14	[2] 81—82	31	51
1911	103—104	34	35	152—153	50	41	71—76		9—10	9	15	83—84	32	52
1912	105—106	35	36	154—155	51	42	77—82		11—13	10	16	85—86	33	53
1913	107—108	36	37	156—157	52	43	83—88		14—16	11	17	87—88	34	54
1914	109—110	37	38	158—159	53	44	89—93		17—19	12	18	89—90	35	55
1915	111—112	38	39	160—161	54	45	94—96		20—23	13	19	91—92	36	56
1916	113—114	39	40	162—163	55	46	97—98		24—28	14	20	93—94	37	57
1917	115—116	40	41	164—165	56	47	99—100		29—32	15	21	95—96	38	58
1918	117	41	42	166—167	57	48	101—103	1	33—36	16	22	97—98	39	59

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1919	118—119	42	43	168—169	58	49	104—108	2	37—40	17	23	99	40	60
1920	120—121	43	44	170—171	59	50	109—111	3	41—45	18	24	100	41	61
1921	122—123	44	45	172—173	60	51	112—117	4	46—49	19	25	101—103	42	62
1922	124—125	45	46	174—175	61	52	118—123	5	50—54	20	26	104—105	43	63
1923	126—127	46	47	176—177	62—63	53	124—131	6	55—58		27	106	44	64
1924	128—129	47	48	178—179	64—65	54	132—141	7	59—62	21	28	107—108	45	65
1925	130—131	48	49	180—181	66—67	55	142—150	8	63—66	22	29	109—111	46	66
1926	132—133	49	50	182—183	68—69	56	151—161	9	67—71	23	30	112—114	47	67
1927	134—135	50	51	184—185	70—72	57	162—172	10	72—75	24	31	115—117	48	68
1928	136—137	51	52	186—187	73—75	58	173—179	11	76—80	25	32	118—119	49—50	69
1929	138—139	52	53	188—189	76—78	59	180—185	12	81—84	26	33	120—123	51—54	70
1930	140—141	53	54	190—191	79—82	60	186—193	13	85—89	27	34	124—128	55—56	71
1931	142—143	54	55	192—193	83—86	61	194—203	14	90—94	28	35	129—131	57—58	72

Jahr	Ph. Ch.	R.	R. A. L.	Soc.	Z. anorg. Ch.	Z. ang. Ch.	Z. El. Ch.	Z. Kr.	Ж.
1910	70—74	29	[5] 19	97	65—68	23	16	47	42
1911	75—77	30	20	99	69—72	24	17	48—49	43
1912	78—80	31	21	101	73—78	25	18	50	44
1913	81—85	32	22	103	79—83	26	19	51—52	45
1914	86—88	33	23	105	84—89	27	20	53	46
1915	89—90	34	24	107	90—93	28	21	54	47
1916	91	35	25	109	94—98	29	22		48
1917		36	26	111	99—101	30	23		49
1918	92	37	27	113	102—104	31	24	55	
1919	93	38	28	115	105—108	32	25		
1920	94—96	39	29	117	109—114	33	26		50—52
1921	97—99	40	30	119	115—119	34	27	56	53
1922	100—102	41	31	121	120—125	35	28	57	54—55
1923	103—107	42	32	123	126—131	36	29	58—59	
1924	108—113	43	33	125	132—141	37	30	60—61	
1925	114—118	44	[6] 1—2	127	142—149	38	31	62	56—57
1926	119—124	45	3—4	1926	150—158	39	32	63—64	58
1927	125—130	46	5—6	1927	159—167	40	33	65	59
1928	131—A 139; B 1	47	7—8	1928	168—176	41	34	66—68	60
1929	A 140—145; B 2—6	48	9—10	1929	177—184	42	35	69—72	61
1930	A 146—151; B 7—10	49	11—12	1930	185—194	43	36	73—76	62
1931	A 152—157; B 11—14	50	13—14	1931	195—202	44	37	77—80	1 (63)

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique (seit 1914 geteilt in: Annales de Chimie und Annales de Physique)
Am.	American Chemical Journal
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ann. Phys.	Annalen der Physik (WIEN und PLANCK)
Ann. Physique	Annales de Physique
Ar.	Archiv der Pharmazie
Ar. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Chem. N.	Chemical News
Ch. I.	Chemische Industrie
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches
Fr.	Zeitschrift für analytische Chemie (FRESENIUS)
G.	Gazzetta Chimica Italiana
H.	Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. pr.	Journal für praktische Chemie
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle
Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
Soc.	Journal of the Chemical Society of London
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
Act. chem. Fenn.	Acta Chemica Fennica
Akad. Amsterdam Versl.	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. Sci.	American Journal of Science
An. Españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
Ann. Acad. Sci. Fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica applicata
Ann. Physique	Annales de Physique
Ann. scient. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Anz. Krakau. Akad.	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau
Apoth. Ztg.	Apotheker-Zeitung
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
Arch. Anat. Physiol. (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
Arch. Farm. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Sci. phys. nat. Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
Ber. Dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
Ber. Heidelberg Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
Berl. Klin. Wchschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Biochem. J.	Biochemical Journal
Bl. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
Bl. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de la France
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
Boll. chim. farm.	Bolletino chimico-farmaceutico
Brennstoffchemie	Brennstoff-Chemie
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci
Bull. Bur. Mines	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
Carnegie Inst. Publ.	Carnegie Institution of Washington, Publications
C. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
C. Bioch. Bioph.	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
Chemische Apparatur	Chemische Apparatur
Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Colleg.	Collegium
C. r. Trav. Lab. Carlsberg	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg

Abkürzung	Titel
D.	DINGLERs Polytechnisches Journal
Danske Videnskab. Selskab	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
Dtsch. med. Wchschr.	Deutsche medizinische Wochenschrift
Färber-Ztg.	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
Farbenztg.	Farben-Zeitung
Finska Kemistsamfundets Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Frdl.	FRIEDLAENDERs Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an
Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Gildem.-Hoffm. [1])	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 3. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1928—1931)
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Gm.	L. GMELINs Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848—1868)
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Pharmacol. exp. Ther.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physiology	Journal of Physiology
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali
Klin. Wchschr.	Klinische Wochenschrift
Koll. Beih.	Kolloidchemische Beihefte
Koll. Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Midl. Drug. Pharm. Rev.	Midland Druggist and pharmaceutical Review
Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Monit. scient.	Moniteur Scientifique
Münch. med. Wchschr.	Münchener medizinische Wochenschrift
Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Öst.-ung. Z. Zucker-Ind.	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft

[1]) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 2. Aufl.

Abkürzung	Titel
Petroleum	Petroleum
Pflügers Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal (London)
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of Science
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Photographic J.	The Photographic Journal (London)
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift
Pr. Cambridge Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society (London)
Pr. Imp. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
Pr. Roy. Irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society (London)
Pr. Roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Schimmel & Co. Ber.	Berichte von SCHIMMEL & Co.
Schultz, Tab. [1]	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 5. Aufl. (Berlin 1914 [Neudruck 1920]); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932)
Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Svensk Kemisk Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Therapeut. Monatsh.	Therapeutische Halbmonatshefte
Trans. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
Z. Ch. Ind. Koll.	Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide (seit 1913: Kolloid-Zeitschrift)
Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Z. exp. Path. Ther.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921 Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. öffentl. Ch.	Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
Z. Zuckerind. Böhmen	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der čechoslowakischen Republik)

[1]) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 5. Aufl.

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut
ac.	= alicyclisch
äther.	= ätherisch
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation
akt.	= aktiv
alkal.	= alkalisch
alkoh.	= alkoholisch
ang.	= angular
Anm.	= Anmerkung
ar.	= aromatisch
asymm.	= asymmetrisch
At.-Gew.	= Atomgewicht
B.	= Bildung
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik
ber.	= berechnet
bezw.	= beziehungsweise
ca.	= circa
D	= Dichte
D_4^{20}	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	= Darstellung
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante
E	= Erstarrungspunkt
Einw.	= Einwirkung
Ergw.	= Ergänzungswerk (des BEILSTEIN-Handbuchs)
F	= Schmelzpunkt
gem.-	= geminus-
Hptw.	= Hauptwerk (des BEILSTEIN-Handbuchs)
inakt.	= inaktiv
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	= konzentriert
korr.	= korrigiert
Kp	= Siedepunkt
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	= linear
lin.-ang.	= linear-angular
m-	= meta-
Min.	= Minute
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ms-	= meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
o-	= ortho-
opt.-akt.	= optisch-aktiv
p-	= para-
prim.	= primär
Priv.-Mitt.	= Privatmitteilung
Prod.	= Produkt
racem.	= racemisch
RV	= Reduktionsvermögen
S.	= Seite
s.	= siehe
s. a.	= siehe auch
s. o.	= siehe oben
s. u.	= siehe unten
sek.	= sekundär
spezif.	= spezifisch
Spl.	= Supplement
Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
stdg.	= stündig
symm.	= symmetrisch
Syst. No.	= System-Nummer
Temp.	= Temperatur
tert.	= tertiär
Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
V.	= Vorkommen
verd.	= verdünnt
vgl. a.	= vergleiche auch
vic.-	= vicinal-
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wäßrig
Zers.	= Zersetzung
%	= Prozent
%ig	= prozentig

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
^{0}	=	Celsiusgrad
^{0} absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gcm/sec^2
megadyn	=	10^6 dyn
bar	=	dyn/cm^2
megabar	=	10^6 bar
Å	=	10^{-7} mm
$m\mu$	=	10^{-6} mm
μ	=	10^{-3} mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk.

1. Die in *Klammern gesetzten, kursiv gedruckten Zahlen* hinter den Namen von Verbindungen geben die Seite an, auf der die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

2. Findet man im Text eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, daß die an die Klammer sich unmittelbar anschließenden Angaben nur Ergänzungen zu denselben Sätzen des Hauptwerkes sind, die durch die in der Klammer angeführten Stichworte gekennzeichnet sind.

3. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Kursivschrift diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

4. *Berichtigungen* zum Hauptwerk sind in Kursivschrift gesetzt.

DRITTE ABTEILUNG

HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(FORTSETZUNG)

9. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 2 N).

I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n+2}N_2$.

1. N.N'-Methylen-hydrazin, Hydrazimethylen $CH_4N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}$ (mit Bindung NH—NH).

Hydrazimethylen-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester $C_7H_{12}O_4N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{N\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus Azodicarbonsäurediäthylester und Diazomethan in absol. Äther (E. Müller, *B.* **47**, 3002, 3012). — Nicht rein erhalten. Öl. Kp_{14}: 168°; $Kp_{0,03}$: 113°. Schwer löslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure Azodicarbonsäurediäthylester. Spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Formaldehyd ab.

2. Dimethylendiamin $C_2H_6N_2 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>NH$.

Dimethylendiamin-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester(?), Anhydroformaldehydurethan $C_8H_{14}O_4N_2(?) = C_2H_5\cdot O_2C\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) *(S. 1)*. *B.* Aus der Verbindung $ON\cdot N(CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Ergw. Bd. III/IV, S. 11) beim Behandeln mit konz. Salzsäure bei —7° (Curtius, *J. pr.* [2] **96**, 229). — F: 102°.

3. Stammkerne $C_4H_{10}N_2$.

1. ***N.N'-Methylen-trimethylendiamin, Hexahydropyrimidin*** $C_4H_{10}N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot NH}{CH_2\cdot NH}>CH_2$. *B.* Ein Gleichgewichtsgemisch der Salze des Hexahydropyrimidins und des N-Methylen-trimethylendiamins entsteht bei der Kondensation von Formaldehyd mit Trimethylendiamin-monohydrochlorid oder -monoacetat in wäßr. Lösung (Titherley, Branch, *Soc.* **103**, 331, 334). — Das Gleichgewichtsgemisch der Salze liefert beim Behandeln mit Kalilauge ein Öl, von dem beim Erhitzen etwa $^2/_3$ als eine zwischen 140° und 160° destillierende Flüssigkeit übergehen, während der Rest als nichtdestillierbarer Sirup zurückbleibt; bei wiederholter Destillation sowie beim Aufbewahren über Kaliumhydroxyd geht das Destillat in den Sirup über; in wäßrig-alkalischer Lösung geben beide mit Benzoylchlorid 1.3-Dibenzoyl-hexahydropyrimidin (T., Br.). Hydrolyse zu Trimethylendiamin und Formaldehyd bei der Einw. verd. Säuren: T., Br.; Br., *Am. Soc.* **38**, 2466.

1-Benzoyl-hexahydropyrimidin $C_{11}H_{14}ON_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}NH}{CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)}>CH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Neutralisation einer wäßrig-alkoholischen Lösung von N-Methylen-N'-benzoyl-trimethylendiamin mit verd. Salzsäure (Titherley, Branch, *Soc.* **103**, 338). — Bei der Einw. von Alkali auf das Hydrochlorid entsteht N-Methylen-N'-benzoyl-trimethylendiamin. — $C_{11}H_{14}ON_2 + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — $2C_{11}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 202—203° (Zers.).

1.3-Dibenzoyl-hexahydropyrimidin $C_{18}H_{18}O_2N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)}{CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)}>CH_2$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Hexahydropyrimidin sowie auf N-Methylen-trimethylendiamin bei Gegenwart von Alkali (Titherley, Branch, *Soc.* **103**, 335, 339). Aus N.N'-Dibenzoyl-trimethylendiamin und Formaldehyd in Salzsäure (T., Br.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Benzol und Äther, sehr leicht in Chloroform, Alkohol und Eisessig. — Wird beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren in Trimethylendiamin, Benzoesäure und Formaldehyd gespalten. Beim Kochen mit verd. Natronlauge entstehen N-Methylen-trimethylendiamin und Benzoesäure.

2. ***Diäthylendiamin, Hexahydropyrazin, Piperazin*** $C_4H_{10}N_2 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>NH$ *(S. 4)*. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-piperazin durch Behandeln mit Natriumnitrit in kalter Salzsäure, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit einer Lösung von $NaHSO_3$ auf 80° und Erhitzen der Reaktions-Lösung mit Natronlauge (Pratt, Young, *Am. Soc.* **40**, 1429). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Piperazin-Dampf und alkoh. Piperazin-Lösungen: Purvis, *Soc.* **103**, 2286, 2293. Lösungsvermögen wäßr. Piperazin-Lösungen für organische Verbindungen: Salkowski, *Pflügers Arch. Physiol.* **56** [1894], 349; Blumenthal, Oppenheim, *Bio. Z.* **57**, 267. Elektrische Leitfähigkeit von Piperazin-Lösungen in 99,8%igem Alkohol und elektrolytische Dissoziationskonstante in 99,8%igem Alkohol: Hägglund, *J. Chim. phys.* **10**, 217; *C.* **1911** II, 825; vgl. a. Rimbach, Volk, *Ph. Ch.* **77**, 402. Einfluß auf das opt. Drehungsvermögen von Cinchonidin-nitrat in alkoh. Lösung: R., V. — Piperazin-hydrochlorid liefert beim Behandeln mit Silbernitrit in wäßr. Lösung N.N'-Dinitroso-piperazin und das Nitrit des N-Nitroso-piperazins (Rây, Rakshit, *Soc.* **103**, 1). Gibt mit Methylnitramin und Formaldehyd N.N'-Bis-methylnitraminomethyl-piperazin (S. 5) (Franchimont, *R.* **29**, 309). Gibt mit Theophyllin eine leicht lösliche Verbindung (Chem. Werke Byk, D. R. P. 214376, 217620, 224981; *C.* **1909** II, 1510; **1910** I, 588; II, 700; *Frdl.* **9**, 1017, 1018; **10**, 1181). — $C_4H_{10}N_2+2HClO_3$. Tafeln. Zersetzt sich bei 98—100° (Datta, Choudhury, *Am. Soc.* **38**, 1083). — $C_4H_{10}N_2+2HClO_4+2H_2O$. F: 80° (D., Chatterjee, *Soc.* **115**, 1010). — $3C_4H_{10}N_2+H_2S_2O_3+AuHS_2O_3$. Krystallmehl (aus wäßr. Aceton). Färbt sich bei 160° dunkel und zersetzt sich bei höherer Temperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 276135; *C.* **1914** II, 279; *Frdl.* **12**, 867). — $C_4H_{10}N_2+2HCN+AuCN$. Rosa Nadeln. F: 252—255° (H. F., D. R. P. 276134; *C.* **1914** II, 183; *Frdl.* **12**, 866). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $ClHg\cdot C_4H_9N_2$. Niederschlag (Rây, Dhar, *Soc.* **103**, 5). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: R., Dh. — $C_4H_{10}N_2+Hg(NO_2)_2$ (bei 100°). Pulver (Rây, Rakshit, Datta, *Soc.* **101**, 620). Schwer löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: Rây, Dhar, De, *Soc.* **101**, 1554. — Verbindung mit 4.6-Dibrom-2-nitrophenol und Ammoniak $C_4H_{10}N_2+C_6H_3O_3NBr_2+NH_3$. Gelb (Korczyński, *Kosmos* **35**, 461; *C.* **1910** II, 384). — Verbindung mit o-Kresol $C_4H_{10}N_2+2C_7H_8O$. Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 51—52° (Stévignon, *Bl.* [4] **7**, 922). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. — Verbindung mit Carvacrol $C_4H_{10}N_2+2C_{10}H_{14}O$. Nadeln. F: 85—86° (St.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. — Verbindung mit Thymol $C_4H_{10}N_2+2C_{10}H_{14}O$. Nadeln. F: 88° (St.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Verbindung mit β-Naphthol $C_4H_{10}N_2+2C_{10}H_8O$. Krystalle. F: 110° (St.). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Verbindung mit Brenzcatechin $C_4H_{10}N_2+C_6H_6O_2$. Hellbraune Nadeln (St.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. — Verbindung mit Guajacol $C_4H_{10}N_2+2C_7H_8O_2$. Blättchen. F: 98° (St.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. — Oxalat $C_4H_{10}N_2+2C_2H_2O_4$. Krystalle (Franchimont, Kramer, *R.* **31**, 68). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Salz der Kakodylsäure $C_4H_{10}N_2+2(CH_3)_2AsO\cdot OH+4H_2O$. Sehr zerfließliche Krystalle. F: 54—55°; zersetzt sich bei 100° (Astruc, *Bl.* [4] **19**, 392). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in 90%igem Alkohol. Verhält sich gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure, gegen Helianthin wie eine zweisäurige Base.

N.N'-Dimethyl-piperazin $C_6H_{14}N_2 = CH_3\cdot NC_4H_8N\cdot CH_3$ *(S. 7)*. Kp_{764}: 131—132°; D_4^{15}: 0,8640; D_4^{20}: 0,8600; n_α^{20}: 1,4474; n_γ^{20}: 1,4636 (Clarke, *Soc.* **101**, 1807). — Gibt mit Tetranitromethan eine rotbraune Färbung (Macbeth, *Soc.* **107**, 1824).

N.N'-Diäthyl-piperazin $C_8H_{18}N_2 = C_2H_5\cdot NC_4H_8N\cdot C_2H_5$ *(S. 7)*. Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in absol. Alkohol bei 56°: Clarke, *Soc.* **99**, 1928.

N.N'-Diisoamyl-piperazin $C_{14}H_{30}N_2 = C_5H_{11}\cdot NC_4H_8N\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylamin und Äthylenbromid beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Kalilauge (Clarke,

Soc. **99**, 1934). — Öl. Kp_{18}: 136—137°. D_4^{20}: 0,8360. n_α^{20}: 1,4486. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in absol. Alkohol bei 56°: CL., *Soc.* **99**, 1929.

N.N'-Diphenyl-piperazin $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot NC_4H_8N\cdot C_6H_5$ *(S. 8)*. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin oder N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin mit Äthylenbromid auf 190°, in geringer Menge auch neben diesen Verbindungen beim Erhitzen von Dimethylanilin oder Diäthylanilin mit Äthylenbromid auf 180° (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1608, 1609). — Zur *Darstellung* aus Anilin und Äthylenbromid in Gegenwart von Natriumcarbonat vgl. PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1429. — Tafeln (aus Äther). F: 163—164° (TH., W.). Dichte und Refraktion einiger Lösungen in Benzol bei 22°: CLARKE, *Soc.* **99**, 1936. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in absol. Alkohol bei 56°: CL., *Soc.* **99**, 1931. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{16}H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Rubinrote Tafeln. F: 171° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1347).

N.N'-Dibenzyl-piperazin $C_{18}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NC_4H_8N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 9)*. Dichte und Refraktion einiger Lösungen in Alkohol und Benzol bei 18° bezw. 22°: CLARKE, *Soc.* **99**, 1935. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in absol. Alkohol bei 56°: CL., *Soc.* **99**, 1929.

N.N'-Dibenzyl-piperazin-bis-hydroxymethylat $C_{20}H_{30}O_2N_2 = (HO)(CH_3)(C_6H_5\cdot CH_2)NC_4H_8N(CH_2\cdot C_6H_5)(CH_3)\cdot OH$. — Dijodid $C_{20}H_{28}N_2I_2$. *B.* Aus N.N'-Dibenzyl-piperazin beim Erhitzen mit Methyljodid und Wasser auf 100° in geringer Ausbeute (FRANCHIMONT, KRAMER, *R.* **31**, 51 Anm.). Krystalle.

Diäthylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{14}H_{30}O_2N_2 =$

$$H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}\underset{HO}{N}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}\underset{OH}{N}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}CH_2$$

(S. 10). *B.* Das Dijodid entsteht beim Erhitzen von N-[β-Jod-äthyl]-piperidin (DUNLOP, *Soc.* **101**, 2002). — Dijodid $C_{14}H_{28}N_2I_2$. F: 330°.

N.N'-Bis-methylnitraminomethyl-piperazin $C_8H_{18}O_4N_6 = CH_3\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot NC_4H_8N\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Piperazin, Formaldehyd und Methylnitramin in Wasser (FRANCHIMONT, *R.* **29**, 309). — Blättchen (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 170°. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Ligroin. — Gibt mit Metallsalzen Metallderivate des Methylnitramins.

N.N'-Dibenzoyl-piperazin $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_4H_8N\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 12)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 194° (FRANCHIMONT, KRAMER, *R.* **31**, 69).

Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-dinitril, N.N'-Dicyan-piperazin $C_6H_8N_4 = NC\cdot NC_4H_8N\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf Piperazin zuerst in Wasser, dann in Soda-Lösung (KRAMER, *C.* **1910 I**, 1532; FRANCHIMONT, KRAMER, *R.* **31**, 64). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (KR.; FR., KR.). Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther (FR., KR.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Piperazin und Ammoniak (FR., KR.). — $C_6H_8N_4 + 4HCl$. Farbloser Niederschlag (FR., KR.).

Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-[phenyl-amidin], N.N'-Bis-phenylguanyl-piperazin $C_{18}H_{22}N_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NC_4H_8N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus N.N'-Dicyan-piperazin beim Erhitzen mit Anilin-hydrochlorid (FRANCHIMONT, KRAMER, *R.* **31**, 70). — Blättchen (aus Alkohol). F: 221—222° (korr.). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Chloroform. — Liefert bei der Reduktion mit Aluminium in alkoh. Lösung Piperazin, Anilin und Ammoniak. — $C_{18}H_{22}N_6 + 2HCl$. Krystalle mit $5H_2O$ (aus Wasser); krystallisiert auch mit $4H_2O$ (aus heißer konzentrierter Lösung) und mit $6H_2O$ (aus schwach salzsaurer Lösung). — $C_{18}H_{22}N_6 + 2HCl + HgCl_2$. Nadeln. — $C_{18}H_{22}N_6 + 2HCl + PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). — Pikrat $C_{18}H_{22}N_6 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 230—235°; explodiert bei weiterer Temperaturerhöhung. Unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol.

Piperazin-N.N'-diessigsäure $C_8H_{14}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NC_4H_8N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 13)*. — $C_8H_{14}O_4N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser (KRAMER, *C.* **1910 I**, 1532; FRANCHIMONT, KR., *R.* **31**, 45).

Piperazin-N.N'-diessigsäure-dimethylester $C_{10}H_{18}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NC_4H_8N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Sulfat entsteht aus dem Sulfat der Piperazin-N.N'-diessigsäure mit Methanol und Schwefelsäure; man zersetzt das Sulfat mit Kaliumcarbonat in Benzol + etwas Wasser (KRAMER, *C.* **1910 I**, 1532; FRANCHIMONT, KR., *R.* **31**, 47, 49). — Krystalle. F: 63°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

Piperazin-N.N'-diessigsäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (KRAMER, *C.* **1910** I, 1532; FRANCHIMONT, KR., *R.* **31**, 46). — Krystalle (aus Ligroin). F: 47,5° (KR.; FR., KR.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, sehr leicht in Benzol und Wasser (KR.; FR., KR.). — $C_{12}H_{22}O_4N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (FR., KR.). — $C_{12}H_{22}O_4N_2 + H_2SO_4$. Schuppen (aus alkoh. Schwefelsäure) (FR., KR.). — $C_{12}H_{22}O_4N_2 + 2H_2SO_4$. Unbeständig.

Piperazin-N.N'-diessigsäure-diamid $C_8H_{16}O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (*S. 13*). Nadeln (aus Methanol). — Liefert bei der Einw. von Bromwasser oder Natriumhypochlorit Piperazin-N.N'-diessigsäure und Ammoniak (FRANCHIMONT, KRAMER, *R.* **31**, 63).

Piperazin-N.N'-diessigsäure-dinitril, N.N'-Bis-cyanmethyl-piperazin $C_8H_{12}N_4 = NC \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CN$ (*S. 13*). Bei 25° löst sich 1 Tl. in 53 Tln. Äthylacetat oder in 234 Tln. Benzol (FRANCHIMONT, KRAMER, *R.* **31**, 41). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol N.N'-Bis-[β-amino-äthyl]-piperazin (KRAMER, *C.* **1910** I, 1532; FR., KR., *R.* **31**, 57). Reaktion mit Silbernitrat: FR., KR. — $C_8H_{12}N_4 + 2HCl$. Schuppen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200° (FR., KR.).

Anhydrid des Piperazin-N-essigsäure-N'-essigsäuremethylester-N-hydroxymethylats, Methylbetain des Piperazin-N.N'-diessigsäure-monomethylesters $C_{10}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8\overset{+}{N}(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Aus Piperazin-[N.N'-diessigsäure-dimethylester]-mono-jodmethylat (s. u.) beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in Methanol (FRANCHIMONT, KRAMER, *R.* **31**, 55). — Krystalle (aus Methanol). F: 235°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

Piperazin-[N.N'-diessigsäure-dimethylester]-mono-hydroxymethylat $C_{11}H_{22}O_5N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Piperazin-N.N'-diessigsäure-dimethylester und Methyljodid beim Erwärmen ohne Lösungsmittel oder besser bei Zimmertemperatur in Benzol (KRAMER, *C.* **1910** I, 1532; FRANCHIMONT, KR., *R.* **31**, 52). — Beim Behandeln einer methylalkoholischen Lösung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd erhält man das Methylbetain des Piperazin-N.N'-diessigsäure-monomethylesters (s. o.). — Chlorid $C_{11}H_{21}O_4N_2 \cdot Cl$. Krystalle. F: 109° (FR., KR.). Leicht löslich in Methanol und Chloroform, unlöslich in Benzol. Gibt beim Behandeln mit Jodwasserstoff in Chloroform ein Hydrojodid(?), das sich bei ca. 130° zersetzt. — Jodid $C_{11}H_{21}O_4N_2 \cdot I$. Krystalle (aus Methanol). F: 142—143° (korr.) (FR., KR.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung des Jodids in Chloroform entsteht ein bei 158—160° unter Zersetzung schmelzendes Hydrochlorid(?).

Piperazin-[N.N'-diessigsäure-diäthylester]-mono-hydroxymethylat $C_{13}H_{26}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{25}O_4N_2 \cdot I$. F: 143° (KRAMER, *C.* **1910** I, 1532).

Piperazin-[N.N'-diessigsäure-dimethylester]-bis-hydroxymethylat $C_{12}H_{26}O_6N_2 = (HO)(CH_3)(CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2)NC_4H_8N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{24}O_4N_2I_2$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Piperazin-[N.N'-diessigsäure-dimethylester]-mono-jodmethylat mit Methyljodid und Wasser im Rohr auf 100° (FRANCHIMONT, KRAMER, *R.* **31**, 54). Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Methanol.

N.N'-Bis-[β-amino-äthyl]-piperazin $C_8H_{20}N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Piperazin-N.N'-diessigsäure-dinitril mit Natrium in Alkohol (KRAMER, *C.* **1910** I, 1532; FRANCHIMONT, KR., *R.* **31**, 57). — Krystalle mit $2H_2O$; F: 63° (KR.; FR., KR.); schmilzt wasserfrei bei 40—41° (KR.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (FR., KR.). — $C_8H_{20}N_4 + 4HCl$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 280° (KR.; FR., KR.). — $C_8H_{20}N_4 + 4HCl + 2PtCl_4$ (bei 100°). Blaßorangefarbenes Pulver. Unlöslich (FR., KR.). — Pikrat $C_8H_{20}N_4 + 4C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Schuppen (aus Wasser oder Eisessig). Zersetzt sich bei 220° (KR.; FR., KR.). Unlöslich in Äther und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton. — Oxalat $C_8H_{20}N_4 + 4C_2H_2O_4 + H_2O(?)$. Krystalle. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser (KR.; FR., KR.).

N.N'-Bis-[β-pikrylamino-äthyl]-piperazin $C_{20}H_{22}O_{12}N_{10} = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus N.N'-Bis-[β-amino-äthyl]-piperazin und Pikrylchlorid in Alkohol (KRAMER, *C.* **1910** I, 1532; FRANCHIMONT, KR., *R.* **31**, 62). — Braungelbe Krystalle (aus Pyridin). F: 238° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, Benzol und Äther, löslich in Nitrobenzol.

N.N'-Bis-[β-benzamino-äthyl]-piperazin $C_{22}H_{28}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Bis-[β-amino-äthyl]-piperazin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (FRANCHIMONT, KRAMER, *R.* **31**, 62). — Krystalle (aus Alkohol). F: 207—208°. Unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol.

N.N'-Dipiperonyl-piperazin-bis-hydroxymethylat $C_{22}H_{30}O_6N_2$ = $(HO)(CH_3)\left(H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH_2\right)NC_4H_8N\left(CH_2\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2\right)(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Methyl-[β-chlor-äthyl]-piperonyl-amin beim Aufbewahren in äther. Lösung, schneller beim Erhitzen für sich auf dem Wasserbad (KAUFMANN, DURST, *B.* **50**, 1636). — Chlorid $C_{22}H_{28}O_4N_2Cl_2$. Krystalle. F: 221° (Zers.). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. F: 212°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

N-Nitroso-piperazin $C_4H_9ON_3$ = $HNC_4H_8N\cdot NO$. *B.* Das Nitrit entsteht neben N.N'-Dinitroso-piperazin beim Behandeln von Piperazin-hydrochlorid mit Silbernitrit in wäßr. Lösung (RÂY, RAKSHIT, *Soc.* **103**, 2). — $C_4H_9ON_3 + HNO_2$. Grüne Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: R., R.

N.N'-Dinitroso-piperazin $C_4H_8O_2N_4$ = $ON\cdot NC_4H_8N\cdot NO$ *(S. 14)*. *B.* Beim Behandeln von Piperazin-hydrochlorid mit Silbernitrit in wäßr. Lösung, neben N-Nitroso-piperazin-nitrit (RÂY, RAKSHIT, *Soc.* **103**, 2). — F: 156° (R., R.), 158° (BACKER, *R.* **32**, 42); zersetzt sich gegen 260° (B.). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an einer verzinnten Kupfer-Kathode in Essigsäure + Schwefelsäure oder besser in wäßr. Natriumsulfat-Lösung N.N'-Diamino-piperazin (B.).

N.N'-Dinitro-piperazin $C_4H_8O_4N_4$ = $O_2N\cdot NC_4H_8N\cdot NO_2$ *(S. 15)*. Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt, langsam erhitzt, unter geringer Zersetzung bei 216,5° (BACKER, *R.* **31**, 159). Ziemlich leicht löslich in siedendem Xylol. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an einer Blei-Kathode in Essigsäure + Schwefelsäure oder an einer verzinnten Kupfer-Kathode in Essigsäure N.N'-Diamino-piperazin.

N.N'-Diamino-piperazin $C_4H_{12}N_4$ = $H_2N\cdot NC_4H_8N\cdot NH_2$ *(S. 15)*. *B.* {Bei der Reduktion von N.N'-Dinitroso-piperazin ... (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* **24**, 3245}; vgl. BACKER, *R.* **32**, 43). Aus N.N'-Dinitroso-piperazin durch elektrolytische Reduktion an einer verzinnten Kupfer-Kathode in Essigsäure + Schwefelsäure oder in besserer Ausbeute in wäßr. Natriumsulfat-Lösung (BACKER, *R.* **32**, 43). {Beim Erwärmen von N.N'-Dinitro-piperazin ... (VAN DORP, *R.* **28**, 73}; vgl. B., *R.* **31**, 160). Aus N.N'-Dinitro-piperazin durch elektrolytische Reduktion an einer Blei-Kathode in Essigsäure + Schwefelsäure oder an einer verzinnten Kupfer-Kathode in Essigsäure (B., *R.* **31**, 160).

N.N'-Bis-benzalamino-piperazin $C_{18}H_{20}N_4$ = $C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot NC_4H_8N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem N.N'-Diamino-piperazin und Benzaldehyd in Natriumacetat-Lösung (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* **24**, 3246). — Nadeln (aus Benzol). F: 212,5° (BACKER, *R.* **31**, 163), 205° (SCH., W.). Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform.

N.N'-Bis-salicylalamino-piperazin $C_{18}H_{20}O_2N_4$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot NC_4H_8N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus N.N'-Diamino-piperazin-hydrochlorid und Salicylaldehyd in verd. Essigsäure (BACKER, *R.* **31**, 163). — Nadeln (aus Toluol). F: 226°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

N.N'-Bis-[2-methoxy-benzalamino]-piperazin $C_{20}H_{24}O_2N_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot NC_4H_8N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Diamino-piperazin-hydrochlorid und 2-Methoxy-benzaldehyd in schwach saurer Lösung (BACKER, *R.* **31**, 164). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 207°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, schwer in Alkohol, leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform und Eisessig.

N.N'-Bis-anisalamino-piperazin $C_{20}H_{24}O_2N_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot NC_4H_8N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Diamino-piperazin-hydrochlorid und Anisaldehyd in schwach saurer Lösung (BACKER, *R.* **31**, 165). — Blättchen (aus Toluol). F: 246,5°. Fast unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig.

N.N'-Diureido-piperazin $C_6H_{14}O_2N_6$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NC_4H_8N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus N.N'-Diamino-piperazin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (BACKER, *R.* **31**, 165). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 286° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser, löslich in Eisessig; leicht löslich in verd. Salzsäure.

N.N'-Bis-[α-nitroso-ureido]-piperazin $C_6H_{12}O_4N_8$ = $H_2N\cdot CO\cdot N(NO)\cdot NC_4H_8N\cdot N(NO)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf N.N'-Diureido-piperazin in salzsaurer Lösung (BACKER, *R.* **31**, 166). — Gelb. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei ca. 74°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol. — Zersetzt sich allmählich auch im Exsiccator und unter Lichtausschluß, rascher an feuchter Luft und im Licht. Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge Piperazin, Ammoniak, Kohlendioxyd und Stickoxydul.

4. Stammkerne $C_6H_{14}N_2$.

1. ***Bis-trimethylen-diamin*** $C_6H_{14}N_2 = HN<{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}>NH$.

Bis-trimethylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{16}H_{34}O_2N_2 = H_2C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>N(OH)<{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}>N(OH)<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CH_2$ *(vgl. S. 18)*. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht beim Erwärmen von N-[γ-Jod-propyl]-piperidin auf dem Wasserbad und Behandeln des erhaltenen Jodids mit feuchtem Silberoxyd (DUNLOP, *Soc.* **101**, 2001). — Öl. — Gibt bei der Destillation γ-Piperidino-propylalkohol. — Jodid. Hygroskopische Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 174°.

2. ***2.5-Dimethyl-hexahydropyrazin, 2.5-Dimethyl-piperazin*** $C_6H_{14}N_2 = HN<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH(CH_3)\cdot CH_2}>NH$.

trans-2.5-Dimethyl-piperazin, α-2.5-Dimethyl-piperazin *(S. 19)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und einer Lösung in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **103**, 2287, 2294. — $C_6H_{14}N_2 + 2HBr + 4,5H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 307° (POPE, READ, *Soc.* **101**, 2338). — Salz der d-Weinsäure („Lycetol") $C_6H_{14}N_2 + C_4H_6O_6 + 3H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$: +18,2° (Wasser; c = 0,5) (P., R., *Soc.* **101**, 2329). Rotationsdispersion: P., R. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_6H_{14}N_2 + 2C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln (aus Alkohol) (P., R., *Soc.* **101**, 2331). Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +17,3° (Wasser; c = 0,8). Rotationsdispersion: P., R. — Salz der α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_6H_{14}N_2 + 2C_{10}H_{15}O_4BrS$. Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser) (P., R.). Schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +79,6° (Wasser; c = 0,7). Rotationsdispersion: P., R. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_6H_{14}N_2 + 2C_{10}H_{15}O_4BrS$. Warzen (aus Alkohol) oder Krystalle mit $4H_2O$ (aus Wasser) (P., R.). $[\alpha]_D^{20}$: +73,3° (Wasser; c = 1, bezogen auf wasserfreies Salz). Rotationsdispersion: P., R.

1.4-Bis-[d-campheryliden-(3)-methyl]-trans-2.5-dimethyl-piperazin $C_{28}H_{42}O_2N_2 = C_8H_{14}<{CO \atop C:CH\cdot N}<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH(CH_3)\cdot CH_2}>N\cdot CH:C{OC \atop }>C_8H_{14}$. *B.* Beim Erwärmen von trans-2.5-Dimethyl-piperazin mit 3-Oxymethylen-d-campher in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **101**, 2334). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 261°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +616° (Alkohol; c = 0,3), +532° (Benzol; c = 0,3), +564° (Pyridin; c = 0,3); Rotationsdispersion dieser Lösungen: P., R. Die Lösungen in Eisessig zeigen Mutarotation.

1.4-Dibenzoyl-trans-2.5-dimethyl-piperazin $C_{20}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH(CH_3)\cdot CH_2}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 20)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: PURVIS, *Soc.* **103**, 2287.

1.4-Di-α-naphthalinsulfonyl-trans-2.5-dimethyl-piperazin $C_{26}H_{26}O_4N_2S_2 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH(CH_3)\cdot CH_2}>N\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus trans-2.5-Dimethyl-piperazin und α-Naphthalinsulfonsäurechlorid in Aceton (POPE, READ, *Soc.* **105**, 246). — Nadeln (aus Chloroform). F: 269—270°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. ***2.6-Dimethyl-hexahydropyrazin, 2.6-Dimethyl-piperazin*** $C_6H_{14}N_2 = HN<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>NH$.

cis-2.6-Dimethyl-piperazin. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. POPE, READ, *Soc.* **105**, 220; KIPPING, POPE, *Soc.* **1926**, 1077. — *B.* Neben 2.5-Dimethyl-piperazin und anderen Produkten bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniak und folgenden Reduktion (POPE, READ, *Soc.* **101**, 2329; I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Krystalle (aus Aceton). F: 110—111° (P., R., *Soc.* **105**, 224). Leicht löslich in Petroläther (P., R., *Soc.* **101**, 2330), schwer löslich in Aceton (P., R., *Soc.* **105**, 224). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und alkoh. Lösungen: PURVIS, *Soc.* **103**, 2287, 2294. — $C_6H_{14}N_2 + 2HBr$. Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 310° (P., R., *Soc.* **101**, 2338). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_6H_{14}N_2 + 2C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: +72,9° (Wasser; c = 0,7); Rotationsdispersion: P., R., *Soc.* **101**, 2333.

cis-1.2.4.6-Tetramethyl-piperazin $C_8H_{18}N_2 = CH_3\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CH_3$. *B.* Aus cis-2.6-Dimethyl-piperazin und Dimethylsulfat in Gegenwart von verd. Natronlauge

(POPE, READ, *Soc.* 105, 224). — Flüssigkeit. Kp: 163—164°. Mischbar mit Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $C_8H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 275°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in heißem Wasser. — Pikrat $C_8H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 280°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Löst sich in Alkalilaugen und verd. Ammoniak. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_8H_{18}N_2 + 2C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 223°. $[\alpha]_{546}^{20}$: +21,6° (Wasser; c = 0,6). — Salz der α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_8H_{18}N_2 + 2C_{10}H_{15}O_4BrS$ (bei 100°). Krystalle (aus Aceton). F: 175°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_{546}^{20}$: +97,4° (Wasser; c = 0,6). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_8H_{18}N_2 + 2C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Aceton + wenig Alkohol). F: 249°. Sehr schwer löslich in Aceton. $[\alpha]_{546}^{20}$: +88,1° (Wasser; c = 0,7).

[cis-1.2.4.6-Tetramethyl-piperazin]-mono-hydroxymethylat $C_9H_{22}ON_2$ = $CH_3 \cdot N<\substack{CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3)}>N(CH_3)_2 \cdot OH$ oder $(HO)(CH_3)_2N<\substack{CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3)}>N \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus cis-1.2.4.6-Tetramethyl-piperazin und Methyljodid in Aceton (POPE, READ, *Soc.* 105, 226). — Jodid $C_9H_{21}N_2 \cdot I$. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 227°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aceton. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_9H_{21}N_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{15}O + H_2O$. Nadeln (aus Aceton). F: 254°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_{546}^{20}$: +17,1° (Wasser; c = 0,7). — Salz der α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_9H_{21}N_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 226—227°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_{546}^{20}$: +81,8° (Wasser; c = 0,7). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_9H_{21}N_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{14}OBr + 1^1/_2H_2O$. Tafeln (aus Alkohol + Aceton). F: 214°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. $[\alpha]_{546}^{20}$: +74,3° (Wasser; c = 0,7, bezogen auf wasserfreies Salz).

[cis-1.2.4.6-Tetramethyl-piperazin]-bis-hydroxymethylat $C_{10}H_{26}O_2N_2$ = $(HO)(CH_3)_2N<\substack{CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3)}>N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Dijodid entsteht beim Erhitzen von cis-1.2.4.6-Tetramethyl-piperazin mit Methyljodid und etwas Methanol im Rohr auf 150° (POPE, READ, *Soc.* 105, 228). — Dijodid $C_{10}H_{24}N_2I_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 241—242°. Zerfließlich. Unlöslich in Aceton und Chloroform. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{24}N_2(O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{15}O)_2 + H_2O$. Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 306°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_{546}^{20}$: +21,0° (Wasser; c = 0,7, bezogen auf wasserfreies Salz). — Salz der α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{24}N_2(O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{14}OBr)_2$. Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 262°. $[\alpha]_{546}^{20}$: +93° (Wasser; c = 0,7). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{24}N_2(O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{14}OBr)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 287°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton. $[\alpha]_{546}^{20}$: +87,0° (Wasser; c = 0,7, bezogen auf wasserfreies Salz).

1(oder 4)-[d-Campheryliden-(3)-methyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin $C_{17}H_{28}ON_2$ = $HN<\substack{CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3)}>N \cdot CH:C<\substack{OC \\ |}>C_8H_{14}$ oder $C_8H_{14}<\substack{CO \\ |}>C:CH \cdot N<\substack{CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3)}>NH$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen cis-2.6-Dimethyl-piperazin und 3-Chlormethylen-d-campher in Aceton (POPE, READ, *Soc.* 105, 241). — Tafeln mit 1 H_2O (aus Petroläther). F: 71°; schmilzt wasserfrei bei 65—66°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +413,0° (Alkohol; c = 0,5). Rotationsdispersion: P., R. — $C_{17}H_{28}ON_2 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +344,0° (Wasser; c = 0,7); Rotationsdispersion: P., R. Die wäßr. Lösung zeigt geringe Mutarotation.

1.4-Bis-[d-campheryliden-(3)-methyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin $C_{28}H_{42}O_2N_2$ = $C_8H_{14}<\substack{CO \\ |}>C:CH \cdot N<\substack{CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3)}>N \cdot CH:C<\substack{OC \\ |}>C_8H_{14}$. *B.* Beim Erwärmen von cis-2.6-Dimethyl-piperazin mit 3-Oxymethylen-d-campher in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* 101, 2335). — Blättchen (aus Alkohol). F: 240°. $[\alpha]_D^{20}$: +623° (Alkohol; c = 0,3), +540° (Benzol; c = 0,3), +566° (Pyridin; c = 0,3); Rotationsdispersion: P., R. Die Lösungen in Eisessig zeigen Mutarotation.

4 (oder 1)-[d-Campheryliden-(3)-methyl]-1 (oder 4)-[l-campheryliden-(3)-methyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin $C_{28}H_{42}O_2N_2$ = $C_8H_{14}<\substack{CO \\ |}>C:CH \cdot N<\substack{CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3)}>N \cdot CH:C<\substack{OC \\ |}>C_8H_{14}$. *B.* Beim Erwärmen von 1(oder 4)-[d-Campheryliden-(3)-methyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin mit 3-Oxymethylen-l-campher in

wäßrig-alkoholischer Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **105**, 244). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 259—260°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +64,6° (Alkohol; c = 0,7); Rotationsdispersion: P., R.

1 (oder 4) - Benzoyl - cis - 2.6 - dimethyl - piperazin vom Schmelzpunkt 109—110° $C_{13}H_{18}ON_2 = HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}N\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}NH$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Behandeln von 4(oder 1)-[d-Campheryliden-(3)-methyl]-1(oder 4)-benzoyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin (F: 202—203°) mit Brom in warmer alkoholischer Lösung (POPE, READ, *Soc.* **105**, 243). — Prismen (aus Petroläther). F: 109—110°. Leicht löslich in heißem Petroläther. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{13}H_{18}ON_2 + C_{10}H_{16}O_4S$. Krystalle (aus Aceton). F: 165°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Molekularrotation: P., R. — Salz der α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_{13}H_{18}ON_2 + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 209°. Molekularrotation: P., R.

1 (oder 4) - Benzoyl - cis - 2.6 - dimethyl - piperazin vom Schmelzpunkt 117° $C_{13}H_{18}ON_2 = HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}N\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus je 1 Mol cis-2.6-Dimethyl-piperazin und Benzoylchlorid in Aceton (POPE, READ, *Soc.* **105**, 230). — Nadeln mit ca. $^1/_2 H_2O$ (aus Petroläther). F: 117°. Löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Wird durch siedende verdünnte Salzsäure leicht hydrolysiert. — $C_{13}H_{18}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aceton). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{13}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 265° (Zers.). Unlöslich in Alkohol. — Saures d-Tartrat $C_{13}H_{18}ON_2 + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol). F: 227—228°. $[\alpha]_{546}^{20}$: ca. +12° (Wasser). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{13}H_{18}ON_2 + C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln (aus Aceton). F: 197—199°. Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Aceton. $[\alpha]_{546}^{20}$: +15° (Wasser; c = 0,7).

1 (oder 4) - [4 - Brom - benzoyl] - cis - 2.6 - dimethyl - piperazin $C_{13}H_{17}ON_2Br = HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}N\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ oder $C_6H_4Br\cdot CO\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus cis-2.6-Dimethyl-piperazin und 4-Brom-benzoylchlorid in Aceton (POPE, READ, *Soc.* **105**, 232). — Krystalle (aus Aceton). F: 126°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und heißem Aceton.

1 (oder 4) - [4 - Nitro - benzoyl] - cis - 2.6 - dimethyl - piperazin $C_{13}H_{17}O_3N_3 = HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}NH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (POPE, READ, *Soc.* **105**, 232). — Gelbe Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 135—136°. Leicht löslich in heißem Wasser, Benzol und Alkohol. — $C_{13}H_{17}O_3N_3 + HCl$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol.

4 (oder 1) - [d - Campheryliden - (3) - methyl] - 1 (oder 4)-benzoyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin vom Schmelzpunkt 202—203° $C_{24}H_{32}O_2N_2 =$

$$C_8H_{14}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C:CH\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}N\cdot CO\cdot C_6H_5}$$ oder

$$C_6H_5\cdot CO\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}N\cdot CH:\genfrac{}{}{0pt}{}{OC}{C}{>}C_8H_{14}$$

B. Aus 1(oder 4)-[d-Campheryliden-(3)-methyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, READ, *Soc.* **105**, 242). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 202—203°. $[\alpha]_D^{20}$: +313,0° (Alkohol; c = 0,3). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Alkohol 1(oder 4)-Benzoyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin vom Schmelzpunkt 109—110°.

4 (oder 1)-[d - Campheryliden - (3) - methyl]-1 (oder 4) - benzoyl - cis-2.6-dimethyl-piperazin vom Schmelzpunkt 165—166° $C_{24}H_{32}O_2N_2 =$

$$C_8H_{14}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C:CH\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}N\cdot CO\cdot C_6H_5}$$ oder

$$C_6H_5\cdot CO\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}N\cdot CH:\genfrac{}{}{0pt}{}{OC}{C}{>}C_8H_{14}$$

B. Beim Erwärmen von 1(oder 4)-Benzoyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin (F: 117°) mit 3-Oxymethylen-d-campher in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **105**, 240). — Blättchen (aus Aceton + Petroläther). F: 165° bis 166°. $[\alpha]_D^{20}$: +334,0° (Alkohol; c = 0,3); Rotationsdispersion: P., R.

1.4-Dibenzoyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin $C_{20}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus cis-2.6-Dimethyl-piperazin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (POPE, READ, *Soc.* **105**, 221). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1(oder 4)-Benzoyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin (F: 117°) in Natronlauge (P., R., *Soc.* **105**, 232). — F: 147—148° (P., R.; vgl. a. KIPPING, P., *Soc.* **1926**, 1077). Ultraviolettes Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: PURVIS, *Soc.* **103**, 2287. — Ist gegen siedende konzentrierte Salzsäure beständig (P., R.).

4 (oder 1)-Benzoyl-1 (oder 4)-[4-brom-benzoyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin vom Schmelzpunkt 185—186° $C_{20}H_{21}O_2N_2Br$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ oder $C_6H_4Br\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1(oder 4)-Benzoyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin (F: 117°) und 4-Brom-benzoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, READ, *Soc.* **105**, 239). — Prismen (aus Alkohol). F: 185—186°.

4 (oder 1)-Benzoyl-1 (oder 4)-[4-brom-benzoyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin vom Schmelzpunkt 192—193° $C_{20}H_{21}O_2N_2Br$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ oder $C_6H_4Br\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1(oder 4)-[4-Brom-benzoyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, READ, *Soc.* **105**, 239). — Blättchen (aus Alkohol). F: 192—193°.

1.4-Bis-[4-brom-benzoyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin $C_{20}H_{20}O_2N_2Br_2$ = $C_6H_4Br\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus cis-2.6-Dimethyl-piperazin und 4-Brom-benzoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, READ, *Soc.* **105**, 233). — Blättchen (aus Alkohol). F: 215—216°.

4 (oder 1)-Benzoyl-1 (oder 4)-[4-nitro-benzoyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin vom Schmelzpunkt 198° $C_{20}H_{21}O_4N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1(oder 4)-Benzoyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin vom Schmelzpunkt 117° und 4-Nitro-benzoylchlorid in Aceton auf Zusatz von wäßr. Natronlauge (POPE, READ, *Soc.* **105**, 238). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 198°.

4 (oder 1)-Benzoyl-1 (oder 4)-[4-nitro-benzoyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin vom Schmelzpunkt 206—207° $C_{20}H_{21}O_4N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1(oder 4)-[4-Nitro-benzoyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, READ, *Soc.* **105**, 239). — Gelbe Krystallkörner (aus Alkohol). F: 206—207°.

1.4-Bis-[4-nitro-benzoyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin $C_{20}H_{20}O_6N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Neben 1(oder 4)-[4-Nitro-benzoyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin beim Behandeln von cis-2.6-Dimethyl-piperazin mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Aceton (POPE, READ, *Soc.* **105**, 232). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 315°. Sehr schwer löslich.

1 (oder 4)-Anisoyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin $C_{14}H_{20}O_2N_2$ = $HN<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus cis-2.6-Dimethyl-piperazin und Anisoylchlorid in Aceton (POPE, READ, *Soc.* **105**, 233). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Nadeln. Opt. Rotation einer wäßr. Lösung: P., R.

4 (oder 1)-Benzoyl-1 (oder 4)-anisoyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin vom Schmelzpunkt 140—141° $C_{21}H_{24}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1(oder 4)-Benzoyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin vom Schmelzpunkt 117° und Anisoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, READ, *Soc.* **105**, 240). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140—141°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4 (oder 1)-Benzoyl-1 (oder 4)-anisoyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin vom Schmelzpunkt 87—91° $C_{21}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1(oder 4)-Anisoyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, READ, *Soc.* **105**, 240). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 87—91°.

1 (oder 4)-α-Naphthalinsulfonyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin $C_{16}H_{20}O_2N_2S = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$ oder $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus cis-2.6-Dimethyl-piperazin und α-Naphthalinsulfochlorid in Aceton (POPE, READ, *Soc.* **105**, 233). — Prismen mit $^1/_2$ H_2O (aus verd. Alkohol). F: ca. 100°; schmilzt wasserfrei bei 122—123°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_{16}H_{20}O_2N_2S + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{16}H_{20}O_2N_2S + C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln (aus Alkohol). F: 256—257°. $[\alpha]_{546}^{20}$: +12,2° (Wasser; c = 0,7). — Salz der α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_{16}H_{20}O_2N_2S + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 240—241°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. $[\alpha]_{546}^{20}$: +60,9° (Wasser; c = 0,3). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{16}H_{20}O_2N_2S + C_{10}H_{15}O_4BrS + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Beginnt bei 150° zu verkohlen, bei ca. 185° zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. $[\alpha]_{546}^{20}$: +53,6° (Wasser; c = 0,3).

1 (oder 4)-[(d-Campher)-β-sulfonyl]-cis-2.6-dimethyl-piperazin $C_{16}H_{28}O_3N_2S = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O$ oder $OC_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus cis-2.6-Dimethyl-piperazin und [d-Campher]-β-sulfochlorid in Aceton (POPE, READ, *Soc.* **105**, 235). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166—167°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +28,3° (Alkohol; c = 0,5). Rotationsdispersion: P., R. — $C_{16}H_{28}O_3N_2S + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +16,9° (Wasser; c = 0,7). — $2C_{16}H_{28}O_3N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystallkörner (aus Wasser). F: 264°. Unlöslich in Alkohol. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{16}H_{28}O_3N_2S + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Wasser). F: 277—279°. $[\alpha]_D^{20}$: +52,9° (Wasser; c = 0,7). — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure $C_{16}H_{28}O_3N_2S + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Prismen (aus Wasser). F: 284—285°. $[\alpha]_D^{20}$: —32,8° (Wasser; c = 0,7).

1.4-Di-α-naphthalinsulfonyl-cis-2.6-dimethyl-piperazin $C_{26}H_{26}O_4N_2S_2 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus cis-2.6-Dimethyl-piperazin und α-Naphthalinsulfonsäurechlorid in verd. Natronlauge (POPE, READ, *Soc.* **105**, 245). — Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O (aus verd. Alkohol). F: ca. 97°; schmilzt wasserfrei bei 117—118°.

5. 2.2.3.5.5.6-Hexamethyl-hexahydropyrazin, 2.2.3.5.5.6-Hexamethyl-piperazin $C_{10}H_{22}N_2 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2}{C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)}>NH$. *B.* Aus 2.2.3.5.5.6-Hexamethyl-2.5-dihydro-pyrazin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (GABRIEL, *B.* **44**, 67). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Äther). F: 65—66,5°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{22}N_2 + 2HCl$. Plättchen und Körner (aus verd. Salzsäure). Schmilzt nicht unterhalb 280°, sublimiert bei stärkerem Erhitzen. Löslich in Wasser, fast unlöslich in heißem Alkohol. — $C_{10}H_{22}N_2 + 2HNO_3$. Säulen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — Pikrat. Körnchen (aus Wasser). Sintert von 235° an, wird bei 240—250° dunkel und verpufft bei 260°.

1.4-Dinitroso-2.2.3.5.5.6-hexamethyl-piperazin $C_{10}H_{20}O_2N_4 = ON\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2}{C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)}>N\cdot NO$. *B.* Aus 2.2.3.5.5.6-Hexamethyl-piperazin durch Behandeln mit Kaliumnitrit und Salzsäure (GABRIEL, *B.* **44**, 66). — Tafeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 248—249° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure in Gegenwart von etwas Essigsäure 2.2.3.5.5.6-Hexamethyl-piperazin.

B. Stammkerne $C_nH_{2n}N_2$.

1. Diazomethan $CH_2N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$ *(S. 25)* s. Ergw. Bd. I, S. 318.

2. Diazoäthan $C_2H_4N_2 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$ *(S. 28)* s. Ergw. Bd. I, S. 327.

3. Stammkerne $C_3H_6N_2$.

1. ***Δ²-Pyrazolin*** $C_3H_6N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{——}CH\\ H_2C\cdot NH\cdot N\end{array}$ (*S. 28*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: Rosanow, Ж. **48**, 1223; *C.* **1923** III, 1080.

2. ***1-Diazo-propan*** $C_3H_6N_2 = C_2H_5\cdot HC\langle\begin{smallmatrix}N\\ N\end{smallmatrix}$ s. Ergw. Bd. I, S. 334.

3. ***2-Diazo-propan, Dimethyldiazomethan*** $C_3H_6N_2 = (CH_3)_2C\langle\begin{smallmatrix}N\\ N\end{smallmatrix}$ s. Ergw. Bd. I, S. 344.

4. 1-Diazo-butan $C_4H_8N_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot HC\langle\begin{smallmatrix}N\\ N\end{smallmatrix}$ s. Ergw. Bd. I, S. 346.

5. 4-Diazo-2-methyl-butan, Diazoisopentan $C_5H_{10}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\langle\begin{smallmatrix}N\\ N\end{smallmatrix}$ s. Ergw. Bd. I, S. 354.

6. Stammkerne $C_6H_{12}N_2$.

1. ***3-Äthyl-1.4.5.6(oder 1.2.5.6)-tetrahydro-pyridazin*** $C_6H_{12}N_2 = \begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot NH\cdot N\end{array}$ oder $\begin{array}{l}H_2C\cdot CH:C\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot NH\cdot NH\end{array}$. *B.* Aus Äthyl-[γ-chlor-propyl]-keton und Hydrazinhydrat in verd. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (Wohlgemuth, *A. ch.* [9] **2**, 457). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 77°. Färbt sich an der Luft und am Licht rasch dunkelgelb bis braun. Löst sich in Mineralsäuren unter Wärmeentwicklung.

1-Phenyl-3-äthyl-1.4.5.6(oder 1.2.5.6)-tetrahydro-pyridazin $C_{12}H_{16}N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{—}CH_2\text{—}C\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ oder $\begin{array}{l}H_2C\text{—}CH{=}C\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\end{array}$. *B.* Aus Äthyl-[γ-chlor-propyl]-keton und Phenylhydrazin in siedendem absolutem Alkohol (Wohlgemuth, *A. ch.* [9] **2**, 463). — Krystallpulver (aus Äther + Petroläther). F: 77—78°. Kp_{16}: 212—214°. — Verändert sich rasch an der Luft und am Licht.

1-Benzoyl-3-äthyl-1.4.5.6(oder 1.2.5.6)-tetrahydro-pyridazin $C_{13}H_{16}ON_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{——}CH_2\text{——}C\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N\end{array}$ oder $\begin{array}{l}H_2C\text{——}CH{=}C\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\end{array}$. *B.* Aus 3-Äthyl-1.4.5.6 (oder 1.2.5.6)-tetrahydro-pyridazin durch Einw. von Benzoylchlorid in Gegenwart von 1n-Natronlauge (Wohlgemuth, *A. ch.* [9] **2**, 458). — Fast farblose Flüssigkeit. $Kp_{12,5}$: 202°.

3-Äthyl-1.4.5.6(oder 1.2.5.6)-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(1)-amid $C_7H_{13}ON_3 = \begin{array}{l}H_2C\text{——}CH_2\text{——}C\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N\end{array}$ oder $\begin{array}{l}H_2C\text{——}CH{=}C\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot NH\end{array}$. *B.* Aus dem Semicarbazon des Äthyl-[γ-chlor-propyl]-ketons (Ergw. Bd. III/IV, S. 49) durch Erhitzen mit Pyridin und absol. Alkohol (Wohlgemuth, *A. ch.* [9] **2**, 459). Aus 3-Äthyl-1.4.5.6 (oder 1.2.5.6)-tetrahydro-pyridazin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in siedendem Wasser (W.). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 81° (bei langsamem Erhitzen). Verwittert an der Luft.

1-Phenyl-3-äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(2)-anilid $C_{19}H_{21}ON_3 = \begin{array}{l}H_2C\text{—}CH{=}C\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-äthyl-1.4.5.6(oder 1.2.5.6)-tetrahydro-pyridazin und Phenylisocyanat in Benzol bei 0° (Wohlgemuth, *A. ch.* [9] **2**, 464). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Chloroform.

2. ***4-Methyl-5-äthyl-Δ²-pyrazolin*** $C_6H_{12}N_2 = \begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{—}CH\cdot C_2H_5\\ HC{:}N\cdot NH\end{array}$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Propionaldazin auf Maleinsäure in absol. Alkohol oder von Propionaldehyd auf maleinsaures Hydrazin (Curtius, *J. pr.* [2] **94**, 317, 318). — Pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 105—107°; siedet unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt gegen 180°. Sehr

leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Wasser. Leicht löslich in verd. Schwefelsäure. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme. Gibt mit FEHLINGscher Lösung einen blauen Niederschlag. Bei der Einw. von Brom in Tetrachlorkohlenstoff entsteht ein orangeroter Niederschlag. Liefert mit p-Toluoldiazoniumsulfat einen ziegelroten, in konz. Salzsäure mit blauvioletter Farbe löslichen Azofarbstoff.

3. ***3.5.5-Trimethyl-Δ^2-pyrazolin*** $C_6H_{12}N_2$ = H_2C——$C(CH_3)_2$ / $CH_3\cdot C{:}N\cdot NH$ *(S. 34)*. *B.* Aus Mesityloxyd und Hydrazinhydrat (KISHNER, Ж. **44**, 169; *C.* **1912** I, 2025). — Kp_{764}: 160,5°. D_0^{20}: 0,8997. n_D: 1,4566. — Gibt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und platiniertem Ton auf 230° 1.1.2-Trimethyl-cyclopropan.

3.5.5-Trimethyl-Δ^2-pyrazolin-thiocarbonsäure-(1)-anilid $C_{13}H_{17}N_3S$ = H_2C——$C(CH_3)_2$ / $CH_3\cdot C{:}N\cdot N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.5.5-Trimethyl-Δ^2-pyrazolin und Phenylsenföl in Petroläther (KISHNER, Ж. **44**, 169; *C.* **1912** I, 2025). — Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 104°.

7. Stammkerne $C_7H_{14}N_2$.

1. ***3-Methyl-6-äthyl-1.2.3.4(oder 2.3.4.5)-tetrahydro-pyridazin*** $C_7H_{14}N_2$ = $HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot NH$ oder $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot C{:}N$——NH. *B.* Aus Äthyl-[γ-chlor-butyl]-keton und Hydrazinhydrat in verd. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **2**, 455). — Gelbliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{11}: 77,5—78°. Leicht löslich in Wasser. Löslich in Mineralsäuren unter Wärmeentwicklung. — Färbt sich an der Luft rasch dunkelgelb. — $C_7H_{14}N_2 + HCl$. Sehr hygroskopisches Krystallpulver (aus Aceton). F: 117°. Färbt sich am Licht oberflächlich gelb.

2-Phenyl-3-methyl-6-äthyl-1.2.3.4(oder 2.3.4.5)-tetrahydro-pyridazin $C_{13}H_{18}N_2$ = $HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_5$ oder $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot C{:}N$——$N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyl-[γ-chlor-butyl]-keton und Phenylhydrazin in siedendem absolutem Alkohol (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **2**, 462). — Krystalle (aus Äther). F: 80°. Kp_{11}: 205—207°. Der Geruch erinnert gleichzeitig an Acetamid und Phenylhydrazin. Sehr schwer löslich in kaltem Äther, leicht in Alkohol und Aceton. — Verändert sich an der Luft und am Licht.

2-Benzoyl-3-methyl-6-äthyl-1.2.3.4 (oder 2.3.4.5)-tetrahydro-pyridazin $C_{14}H_{18}ON_2$ = $HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot C{:}N$——$N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-6-äthyl-1.2.3.4 (oder 2.3.4.5)-tetrahydro-pyridazin und Benzoylchlorid in Gegenwart von 1n-Natronlauge (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **2**, 457). — Prismen (aus Petroläther). F: 56°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und warmem Aceton.

2-Phenyl-3-methyl-6-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(1)-anilid $C_{20}H_{23}ON_3$ = HC———CH_2———$CH\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-3-methyl-6-äthyl-1.2.3.4 (oder 2.3.4.5)-tetrahydro-pyridazin und Phenylisocyanat in Benzol (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **2**, 463). — Blättchen (aus Alkohol). F: 152—153°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Äther und Chloroform sowie in kaltem Alkohol und Benzol.

2. ***3-Methyl-5-isopropyl-Δ^2-pyrazolin*** $C_7H_{14}N_2$ = H_2C———$C.CH_3$ / $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot NH\cdot N$. *B.* Aus Isobutylidenaceton und Hydrazinhydrat (KISHNER, Ж. **45**, 988; *C.* **1913** II, 2133). — Kp_{754}: 188,5—189,5°. D_0^{17}: 0,9081. n_D: 1,4640. — Oxydiert sich leicht an der Luft. Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und platiniertem Ton auf 230° 1-Methyl-2-isopropyl-cyclopropan.

3-Methyl-5-isopropyl-Δ^2-pyrazolin-thiocarbonsäure-(1)-anilid $C_{14}H_{19}N_3S$ = H_2C————$C\cdot CH_3$ / $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 3-Methyl-5-isopropyl-Δ^2-pyrazolin und Phenylsenföl in Petroläther (KISHNER, Ж. **45**, 989; *C.* **1913** II, 2133). — Nadeln (aus Methanol). F: 95—100°.

8. **5-Methyl-3.5-diäthyl-Δ^2-pyrazolin** $C_8H_{16}N_2 = \begin{matrix} H_2C — C(CH_3)\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot C{:}N\cdot NH \end{matrix}$ (*S. 37*). *B.* Beim Erhitzen von Methyläthylketazin mit Bernsteinsäure (KISHNER, Ж. **44**, 178; *C.* **1912** I, 2026). — Kp_{754}: 196—197°. D_0^{20}: 0,8898. n_D: 1,4617. — Gibt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und platiniertem Ton auf 230° 1-Methyl-1.2-diäthyl-cyclopropan.

9. **Stammkerne $C_{10}H_{20}N_2$.**

1. ***Dipiperidyl-(2.2′), α.α-Dipiperidyl*** $C_{10}H_{20}N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 & H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH — & HC\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$ (*S. 37*). *B.* Neben γ.γ-Dipiperidyl und anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Reduktion von Pyridin in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode (EMMERT, *B.* **46**, 1718). — Gibt beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd oder mit Quecksilberacetat-Lösung α.α-Dipyridyl. — $C_{10}H_{20}N_2 + 2HCl$.

2. ***Dipiperidyl-(4.4′), γ.γ-Dipiperidyl*** $C_{10}H_{20}N_2 = HN{<}{\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}}{>}CH\cdot HC{<}{\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}}{>}NH$ (*S. 38*). *B.* Neben α.α-Dipiperidyl und anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Reduktion von Pyridin in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode (EMMERT, *B.* **46**, 1718). — Krystalle (aus Äther). F: 172° (SMITH, *Am. Soc.* **50** [1928], 1937), 170—171° (E., MEIXNER, *B.* **62** [1929], 1732).

C. Stammkerne $C_nH_{2n-2}N_2$.

1. **Stammkerne $C_3H_4N_2$.**

1. ***Pyrazol*** $C_3H_4N_2 = \begin{matrix} HC —— CH \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ (*S. 39*). *B.* Beim Eintragen von α-Brom-acrolein oder Acroleindibromid in Hydrazinhydrat-Lösung in der Kälte (LESPIEAU, *C. r.* **153**, 951). Durch Einw. von Vinylbromid auf Diazomethan in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **40** I, 120). Aus Pyrazol-carbonsäure-(4) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (BEHAGHEL, BUCHNER, *B.* **35**, 35). — F: 70° (L.; ROSANOW, Ж. **48**, 1223; *C.* **1923** III, 1080). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: R.

1-Phenyl-pyrazol $C_9H_8N_2 = \begin{matrix} HC —— CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ (*S. 40*). F: 11° (ROSANOW, Ж. **48**, 1227; *C.* **1923** III, 1080). D_4^{20}: 1,1127. n_D^{20}: 1,5966. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: R.

1-Phenyl-5-chlor-pyrazol $C_9H_7N_2Cl = \begin{matrix} HC == CCl \\ HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-pyrazol-carbonsäure-(3) beim Erhitzen im Rohr auf 200—210° (MICHAELIS, *A.* **385**, 52). Durch Erhitzen von 1-Phenyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140—150° (M.). — Eigentümlich riechende, farblose Flüssigkeit. Kp: 250°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure. — Färbt sich an der Luft gelblich. Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150—160° 1-Phenyl-4.5-dichlor-pyrazol. Bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig entsteht 1-Phenyl-5-chlor-4-brom-pyrazol.

2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazoliumhydroxyd $C_{10}H_{11}ON_2Cl = \begin{matrix} HC ==== CCl \\ HC{:}N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC —— CCl \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$ (*S. 42*). *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-pyrazol mit Methyljodid und etwas Methanol im Rohr auf 100° (MICHAELIS, *A.* **385**, 56; vgl. M., BINDEWALD, *A.* **320**, 28). — Das Jodid gibt mit 2 Mol Anilin bei 125° 2-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-anil, bei 200° 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-anil (M., *A.* **385**, 33, 57). — Chlorid $C_{10}H_{10}ClN_2\cdot Cl$. Tafeln. F: 147° (M.). Zerfließt an der Luft. — Jodid $C_{10}H_{10}ClN_2\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 161° (Zers.) [1] (M.). — $2C_{10}H_{10}ClN_2\cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$. Rotgelbe Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 207° (M.). — Pikrat $C_{10}H_{10}ClN_2\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 106° (M.).

[1]) Vgl. die abweichende Angabe im *Hptw.*

2-Äthyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON_2Cl$ = $\begin{matrix} HC\!=\!=\!=\!=\!CCl \\ HC\!:\!N(C_2H_5)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\!-\!-\!-\!CCl \\ HC\cdot N(C_2H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-pyrazol mit Äthyljodid und etwas Alkohol auf 120° (MICHAELIS, *A.* **385**, 57). — Chlorid $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot Cl$. F: 181°. — Jodid $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot I$. Nadeln. F: 209°. — Chloroplatinat. F: 217°.

2-Propyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON_2Cl$ = $\begin{matrix} HC\!=\!=\!=\!=\!CCl \\ HC\!:\!N(CH_2\cdot C_2H_5)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\!-\!-\!-\!CCl \\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$. — Jodid $C_{12}H_{14}ClN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-pyrazol und Propyljodid bei 130° (MICHAELIS, *A.* **385**, 57). Prismen (aus Alkohol). F: 156° (Zers.).

1-o-Tolyl-5-chlor-pyrazol $C_{10}H_9N_2Cl$ = $\begin{matrix} HC\!=\!=\!CCl \\ HC\!:\!N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 1-o-Tolyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid auf 150° (MICHAELIS, *A.* **373**, 144). — Flüssigkeit. Unter vermindertem Druck destillierbar. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-pyrazol.

1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-pyrazol $C_{10}H_7O_2N_2Cl$ = $\begin{matrix} HC\!=\!=\!CCl \\ HC\!:\!N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von 1-o-Tolyl-5-chlor-pyrazol mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **373**, 144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen in „Pyrazoisocumarazon“ (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4550) über.

CO—O, C=CH, N, N=CH

1-Phenyl-4.5-dichlor-pyrazol $C_9H_6N_2Cl_2$ = $\begin{matrix} ClC\!=\!=\!CCl \\ HC\!:\!N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-pyrazol mit Phosphorpentachlorid auf 150—160° (MICHAELIS, *A.* **385**, 53). Aus 1-Phenyl-4.5-dichlor-pyrazol-carbonsäure-(3) beim Erhitzen im Rohr auf 200—220° (M.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 48°.

2-Methyl-1-phenyl-3.5-dichlor-pyrazoliumhydroxyd $C_{10}H_{10}ON_2Cl_2$ = $\begin{matrix} HC\!-\!-\!-\!CCl \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\!=\!=\!=\!=\!CCl \\ ClC\!:\!N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von 2-Methyl-1-phenyl-3-chlor-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* **46**, 3607). Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-3.5-dichlor-pyrazol beim Erwärmen mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad und nachfolgenden Umsetzen mit konzentrierter wäßriger Kaliumjodid-Lösung (M., K., *B.* **46**, 3608). — Das Jodid liefert bei wiederholtem Behandeln mit Silberoxyd und heißem Wasser und nachfolgendem Eindampfen 2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazolon-(3). Bei Einw. von Natriumsulfid in heißem Wasser auf das Jodid entsteht 2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazolthion-(3). Beim Erwärmen des Jodids mit 2,5 Mol Anilin auf dem Wasserbad erhält man 2-Methyl-1-phenyl-3.5-bis-phenylimino-pyrazolidin (Syst. No. 3587). — Chlorid $C_{10}H_9Cl_2N_2\cdot Cl + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 110°, schmilzt wasserfrei bei 155—158°. Spaltet schon bei 98° etwas Methylchlorid ab. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{10}H_9Cl_2N_2\cdot I + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 166—167°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser.

1-Phenyl-3.4.5-trichlor-pyrazol $C_9H_5N_2Cl_3$ = $\begin{matrix} ClC\!-\!-\!-\!CCl \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Durch Behandeln von 1-Phenyl-3.5-dichlor-pyrazol mit Chlor in Chloroform oder mit Phosphorpentachlorid bei 150° (MICHAELIS, *A.* **385**, 53). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser sowie in Säuren und Alkalien.

4-Brom-pyrazol $C_3H_3N_2Br$ = $\begin{matrix} BrC\!-\!-\!-\!CH \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ *(S. 43)*. F: 97° (LESPIEAU, *C. r.* **153**, 951).

1-Phenyl-5-chlor-4-brom-pyrazol $C_9H_6N_2ClBr$ = $\begin{matrix} BrC\!=\!=\!CCl \\ HC\!:\!N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-pyrazol und 1 Mol Brom in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **385**, 52). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 65°.

1-Phenyl-3.5-dichlor-4-brom-pyrazol $C_9H_5N_2Cl_2Br = \begin{array}{c} BrC\text{———}CCl \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3.5-dichlor-pyrazol und Brom in Chloroform (MICHAELIS, *A.* **385**, 55). — Nadeln (aus Petroläther). F: 85°. Sublimierbar.

2-Methyl-1-phenyl-3.5-dichlor-4-brom-pyrazoliumhydroxyd $C_{10}H_9ON_2Cl_2Br = \begin{array}{c} BrC\text{———}CCl \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} BrC\text{===}CCl \\ ClC:N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-3.5-dichlor-4-brom-pyrazol mit Dimethylsulfat (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* **46**, 3610). — Die Salze liefern beim Behandeln mit Natronlauge eine Verbindung vom Schmelzpunkt 97—98°, beim Behandeln mit heißer wäßriger Natriumsulfid-Lösung 2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-4-brom-pyrazolthion-(3). — Jodid $C_{10}H_8Cl_2BrN_2\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol) + Äther). F: 178°. — Methylschwefelsaures Salz $C_{10}H_8Cl_2BrN_2\cdot O\cdot SO_3\cdot CH_3$. Prismen (aus Wasser). F: 210°.

1-Phenyl-3.5-dibrom-pyrazol $C_9H_6N_2Br_2 = \begin{array}{c} HC\text{———}CBr \\ BrC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3.5-dioxo-pyrazolidin mit 3 Mol Phosphoroxybromid auf 120—130° (MICHAELIS, *A.* **385**, 55). — Blättchen (aus Alkohol). F: 50°. Mit Wasserdampf flüchtig.

1-Phenyl-3.4.5-tribrom-pyrazol $C_9H_5N_2Br_3 = \begin{array}{c} BrC\text{———}CBr \\ BrC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ *(S. 44). B.* Aus 1-Phenyl-3.5-dibrom-pyrazol und Brom in siedendem Eisessig (MICHAELIS, *A.* **385**, 56). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 122° [1]). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

1-Phenyl-4-nitro-pyrazol $C_9H_7O_2N_3 = \begin{array}{c} O_2N\cdot C\text{———}CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ *(S. 45). B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf das Monoureid des Nitromalondialdehyds (Ergw. Bd. III/IV, S. 28) (HALE, BRILL, *Am. Soc.* **34**, 89).

2. ***Imidazol, Glyoxalin*** $C_3H_4N_2 = \begin{array}{c} HC\text{—}N \\ HC\cdot NH \end{array}\!\!>\!CH$ *(S. 45). B.* {Beim Erhitzen von Imidazol-dicarbonsäure-(4.5) ..... *B.* **39**, 1835}; FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 228). Aus Histidin (Syst. No. 3776) beim Erhitzen mit Calciumoxyd (ACKERMANN, *H.* **65**, 508). — F: 90—91°; Kp_{20}: 165—168° (ROSANOW, Ж. **48**, 1241, 1242; *C.* **1923** III, 1080). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: R. Die alkoh. Lösung fluoresciert im ultravioletten Licht (R.). — Liefert mit 8 Atomen Jod in verd. Natronlauge Tetrajodimidazol (PAULY, *B.* **43**, 2252). Beim Behandeln von 2 Mol Imidazol mit 1 Mol Benzoylchlorid in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur erhält man 1-Benzoyl-imidazol (GERNGROSS, *B.* **46**, 1909). — Physiologische Wirkung: GUNDERMANN, *Ar. Pth.* **65**, 280; AUVERMANN, *Ar. Pth.* **84**, 157. — Beim Schütteln mit Kaliumdichromat und 3%igem Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Chloroform entsteht (wie auch bei Anwendung anderer Imidazol-Derivate) eine amethystblaue Färbung (AU., *Ar. Pth.* **84**, 173). — Pikrat $C_3H_4N_2 + C_6H_3O_7N_3 + 1^1/_2(?)H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Das bei 100° getrocknete Salz ist orangefarben und schmilzt bei 212° (korr.) (F., PY., *Soc.* **115**, 228). — Benzoat $C_3H_4N_2 + C_7H_6O_2$. *B.* Aus 1-Benzoyl-imidazol bei Einw. von feuchter Luft (GE., *B.* **46**, 1910). Tafeln. F: 99,5°. — Saures Oxalat $C_3H_4N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 232° (korr.) (F., PY.). Löslich in 5—6 Tln. siedendem Wasser. — Saures d-Tartrat $C_3H_4N_2 + C_4H_6O_6$. Prismen (aus Wasser). F: 202° (korr.) (F., PY.). Leicht löslich in kaltem Wasser.

1-Benzoyl-imidazol $C_{10}H_8ON_2 = \begin{array}{c} HC\text{———}N \\ HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Benzoylchlorid auf 2 Mol Imidazol in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (GERNGROSS, *B.* **46**, 1909). — Nadeln (aus Ligroin). F: 19—20°. Leicht löslich in Äther und Benzol sowie in warmem Ligroin. — Geht bei Einw. von Luftfeuchtigkeit in Imidazolbenzoat über.

2.4.5-Tribrom-imidazol $C_3HN_2Br_3 = \begin{array}{c} BrC\text{—}N \\ BrC\cdot NH \end{array}\!\!>\!CBr$ *(S. 49).* Physiologische Wirkung: GUNDERMANN, *Ar. Pth.* **65**, 264, 280.

---

[1]) Vgl. die abweichende Angabe im *Hptw.*

2.4.5-Trijod-imidazol $C_3HN_2I_3 = \begin{matrix} IC—N \\ \| \\ IC\cdot NH \end{matrix}\!\!\!>CI$ *(S. 50).* Gibt mit Jod in verd. Natronlauge Tetrajodimidazol (PAULY, *B.* **43**, 2252). — Physiologische Wirkung: GUNDERMANN, *Ar. Pth.* **65**, 264, 272. — $AgC_3N_2I_3$. Flockiger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen unter Entwicklung von Joddampf (P.). Schwer löslich oder unlöslich in Ammoniak.

1-Äthyl-2.4.5-trijod-imidazol $C_5H_5N_2I_3 = \begin{matrix} IC——N \\ \| \\ IC\cdot N(C_2H_5) \end{matrix}\!\!\!>CI$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.5-Trijod-imidazol mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (PAULY, *B.* **43**, 2252). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141—142°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. — Entwickelt beim Kochen mit Alkalien Isonitril-Geruch.

Tetrajodimidazol $C_3N_2I_4 = \begin{matrix} IC—N \\ \| \\ IC\cdot NI \end{matrix}\!\!\!>CI$. *B.* Durch Einw. von 2 Atomen Jod auf 2.4.5-Trijod-imidazol oder von 8 Atomen Jod auf Imidazol in verd. Natronlauge (PAULY, *B.* **43**, 2252). — Weißgraues bis gelbgraues Pulver. In der Kälte unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln sowie in Natronlauge (P.). — Zerfällt bei 160—180° in Jodstickkohlenstoff (s. u.) und 3 Atome Jod (P., *B.* **43**, 2245; P., WALTZINGER, *B.* **46**, 3130, 3135). Spaltet auch beim Kochen mit Säuren oder Alkalien Jod ab (P., *B.* **43**, 2253). — Physiologische Wirkung: GUNDERMANN, *Ar. Pth.* **65**, 264, 278.

Jodstickkohlenstoff $(C_3N_2I)_x$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrajodimidazol auf 160° bis 180° (PAULY, *B.* **43**, 2245; P., WALTZINGER, *B.* **46**, 3135). — Sepiafarbene, lockere Masse. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln; löst sich in heißer Salpetersäure unter Abspaltung von Jod, in schmelzendem Kaliumhydroxyd unter Entwicklung geringer Mengen Ammoniak (P., W.). Geht beim Erhitzen auf 420° in Stickkohlenstoff (s. u.) über (P., W.).

Stickkohlenstoff $(C_3N_2)_x$. *B.* Beim Erhitzen von Jodstickkohlenstoff (s. o.) auf 420° (PAULY, WALTZINGER, *B.* **46**, 3130, 3137; vgl. P., *B.* **43**, 2246). — Schwarz. — Geht beim Erhitzen auf 800—900° im Stickstoffstrom in Dicyan und Kohlenstoff über. Beim Glühen im Kohlendioxyd-Strom bilden sich Dicyan, Kohlenoxyd und Stickstoff. Spaltet beim Erhitzen mit Natronkalk den Stickstoff fast vollständig als Ammoniak ab.

4(bezw. 5)-Nitro-imidazol $C_3H_3O_2N_3 = \begin{matrix} O_2N\cdot C—N \\ \| \\ HC\cdot NH \end{matrix}\!\!\!>CH$ bezw. $\begin{matrix} O_2N\cdot C\cdot NH \\ \| \\ HC—N \end{matrix}\!\!\!>CH$ *(S. 50).* Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 312—313° (korr.) (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 234). — Wird bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt.

3. ***Diazopropylen*** $C_3H_4N_2 = CH_2{:}CH\cdot HC\!<\!\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$ s. Ergw. Bd. I, S. 378.

2. Stammkerne $C_4H_6N_2$.

1. ***3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol*** $C_4H_6N_2 = \begin{matrix} HC——C\cdot CH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ | \quad\quad | \\ HC{:}N\cdot NH \end{matrix}$ *(S. 50).* *B.* Durch Einw. von überschüssigem Hydrazinhydrat auf α.β-Dibrom-butyraldehyd (VIGUIER, *A. ch.* [8] **28**, 469 Anm.) oder auf α-Brom-crotonaldehyd in Alkohol (V., *C. r.* **152**, 270; *A. ch.* [8] **28**, 467). Beim Erhitzen von Tetrolaldehyd-hydrazon mit einer geringen Menge Kaliumhydroxyd (V., *C. r.* **152**, 1493; *A. ch.* [8] **28**, 492). Aus 3-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (S. 19) durch Einw. von heißer verdünnter Salzsäure oder von ammoniakalischer Silber-Lösung (V., *C. r.* **153**, 1233; *A. ch.* [8] **28**, 507). — $2C_4H_6N_2 + 3HgCl_2$. F: 168—170° (V., *C. r.* **152**, 270; *A. ch.* [8] **28**, 468).

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}N_2 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ | \quad\quad | \\ HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 52).* *B.* Beim Behandeln von α-Brom-crotonaldehyd-phenylhydrazon mit alkoh. Kalilauge (VIGUIER, *C. r.* **152**, 271; *A. ch.* [8] **28**, 473). Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Tetrolaldehyd und Destillation des Reaktionsprodukts (V., *C. r.* **153**, 1231; *A. ch.* [8] **28**, 493).

1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} HC{=\!=\!=\!=}C\cdot CH_3 \\ | \quad\quad\quad | \\ HC{:}N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC——C\cdot CH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$ *(S. 53).* — Jodid $C_{11}H_{13}N_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methyl-

pyrazol und Methyljodid bei Zimmertemperatur (VIGUIER, *A. ch.* [8] **28**, 493). Zersetzt sich bei ca. 290°.

1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Phosphorpentasulfid bei 150—200° (STECK, Dissert. [Jena 1896], S. 32) oder besser mit Phosphortribromid und rotem Phosphor im Rohr (MICHAELIS, *A.* **373**, 210). — Gelbliches Öl. Kp: 245° (ST.; M.). Mit Wasserdampf flüchtig (ST.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in heißem, unlöslich in kaltem Wasser (ST.). — $2C_{11}H_{12}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 188° (ST.).

3-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_5H_7ON_3$ = $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] **110** [1925], 244. — *B.* Aus 5-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (s. u.) beim Kochen mit Benzol, Toluol oder Xylol (v. AU., D., *J. pr.* [2] **110**, 245; vgl. VIGUIER, *C. r.* **153**, 1233; *A. ch.* [8] **28**, 495, 506). — Nadeln (aus Benzol), Blättchen (aus Petroläther). F: 127—128° (V.; v. AU., D.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser und Benzol, schwer in kaltem Petroläther (V.). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure oder beim Behandeln mit ammoniakalischer Silber-Lösung 3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol (V.).

5-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_5H_7ON_3$ = $\begin{matrix} HC═C\cdot CH_3 \\ HC:N\cdot N\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus β-Äthoxy-crotonaldehyd-diäthylacetal und Semicarbazidhydrochlorid in Wasser (VIGUIER, *C. r.* **153**, 1233; *A. ch.* [8] **28**, 506; vgl. v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] **110** [1925], 244, 263). Durch Einw. von verd. Kalilauge auf Tetrolaldehyd-semicarbazon (V., *A. ch.* [8] **28**, 494). — Blättchen (aus Chloroform + Petroläther). F. 116—118° (v. AU., D.). — Geht beim Kochen mit Benzol, Toluol oder Xylol in 3-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (s. o.) über (v. AU., D.).

5(bezw. 3) - Chlor - 3(bezw. 5) - methyl - pyrazol $C_4H_5N_2Cl$ = $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ ClC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC═C\cdot CH_3 \\ ClC:N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150° (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2106). — Krystalle von unangenehm durchdringendem Geruch (aus Äther oder Ligroin). F: 116° (M., L.), 115—115,5° (ROSANOW, Ж. **48**, 1225; *C.* **1923** III, 1080). Kp: ca. 258° (M., L.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln sowie in heißem Wasser (M., L.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: R.

5 - Chlor - 1.2.3 - trimethyl - pyrazoliumhydroxyd $C_6H_{11}ON_2Cl$ = $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ ClC\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC═C\cdot CH_3 \\ ClC:N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Bromid entsteht durch Einw. von Methylbromid, das Jodid durch Einw. von Methyljodid auf 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2108). — Die Salze liefern mit Natriumhydrosulfid oder Natriumsulfid in Alkohol 1.2.3-Trimethyl-pyrazolthion-(5). Beim Behandeln der Salze mit Na_2SO_3-Lösung erhält man das Anhydrid des 5-Sulfo-1.2.3-trimethyl-pyrazoliumhydroxyds (Syst. No. 3707). Das Chlorid gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 130° 1.2.3-Trimethyl-pyrazolon-(5)-imid; analog erhält man beim Erwärmen der Salze mit Anilin 1.2.3-Trimethyl-pyrazolon-(5)-anil. — Chlorid $C_6H_{10}ClN_2\cdot Cl+3H_2O$. Krystalle. Schmilzt wasserhaltig bei 230°, wasserfrei bei 252°. — Bromid $C_6H_{10}ClN_2\cdot Br$. F: 276°. — Jodid $C_6H_{10}ClN_2\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 240°. — $C_6H_{10}ClN_2\cdot Cl+HgCl_2$. Blättchen. F: 136°. — $2C_6H_{10}ClN_2\cdot Cl+PtCl_4+H_2O$. Rotgelbe Krystalle. F: 243°. — Pikrat $C_6H_{10}ClN_2\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 132°.

1.2 - Diäthyl - 5 - chlor - 3 - methyl - pyrazoliumhydroxyd $C_8H_{15}ON_2Cl$ = $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ ClC\cdot N(C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC═C\cdot CH_3 \\ ClC:N(C_2H_5)(OH)\cdot N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. — Jodid $C_8H_{14}ClN_2\cdot I$. *B.* Aus 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol und Äthyljodid (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2109). Blättchen. F: 186°.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_9N_2Cl$ = $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ (*S. 54*). Kp_{20}: 146—148°; D_4^{18}: 1,1999; n_D^{18}: 1,5795 (ROSANOW, Ж. **48**, 1229; *C.* **1923** III, 1080). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: Ros. — Liefert mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol (Syst. No. 3569) (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 743).

1-[4-Chlor-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2Cl_2$ = $HC{-\!\!-}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot N$ (Ring). *B.* Durch Erhitzen von 1-[4-Chlor-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150° (MICHAELIS, *A.* **385**, 93). — Nadeln (aus Äther). F: 88°. Mit Wasserdampf flüchtig.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8O_2N_3Cl$ = $HC{-\!\!-}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$ (Ring) (*S. 55*). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (MICHAELIS, BEHN, *B.* **33**, 2596, 2600) vgl. M., *A.* **378**, 329.

1-[4-Chlor-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{12}ON_2Cl_2$ = $HC{-\!\!-}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ (Ring) bezw. $HC{=\!=}C\cdot CH_3$ / $ClC{:}N(C_6H_4Cl)(OH)\cdot N\cdot CH_3$ (Ring). — Jodid $C_{11}H_{11}Cl_2N_2\cdot I$. *B.* Durch Erhitzen von 1-[4-Chlor-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid auf 125—130° (MICHAELIS, *A.* **385**, 93). Nadeln (aus Wasser). F: 233° (Zers.).

1-[2-Nitro-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{12}O_3N_3Cl$ = $HC{-\!\!-}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ (Ring) bezw. $HC{=\!=}C\cdot CH_3$ / $ClC{:}N(C_6H_4\cdot NO_2)(OH)\cdot N\cdot CH_3$ (Ring). — Jodid $C_{11}H_{11}O_2ClN_3\cdot I$. *B.* Durch Erhitzen von 1-[2-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Dimethylsulfat im Rohr auf 110° und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (MICHAELIS, *A.* **378**, 320). Gelbe Prismen. F: 183°.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{12}O_3N_3Cl$ = $HC{-\!\!-}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ (Ring) bezw. $HC{=\!=}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)(OH)\cdot N\cdot CH_3$ (Ring). — Jodid $C_{11}H_{11}O_2ClN_3\cdot I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **378**, 299). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 222°. Schwer löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{12}O_3N_3Cl$ = $HC{-\!\!-}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ (Ring) bezw. $HC{=\!=}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)(OH)\cdot N\cdot CH_3$ (Ring). — Jodid $C_{11}H_{11}O_2ClN_3\cdot I$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MICHAELIS, *A.* **378**, 329). Gelbe Krystalle. F: 196°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

1-o-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2Cl$ = $HC{-\!\!-}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ (Ring) (*S. 57*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1229; *C.* **1923** III, 1080.

1-o-Tolyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2Cl$ = $HC{=\!=}C\cdot CH_3$ / $ClC{:}N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Ring) (*S. 58*). Kp_{20}: 168—170°; ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1229; *C.* **1923** III, 1080.

1-Acetyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_6H_7ON_2Cl$ = $HC{-\!\!-}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N$ (Ring). *B.* Aus 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol durch Einw. von Natrium und Acetylchlorid in Benzol + Äther im Rohr bei 100° (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 742, 752). — Öl. Erstarrt in Kältemischung krystallinisch. F: 15°. Kp: 201—202°. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Schmeckt süßlich brennend. — Spaltet bei Einw. von verd. Säuren oder Alkalien Essigsäure ab.

1-Benzoyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_9ON_2Cl$ = $HC{-\!\!-}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N$ (Ring). *B.* Aus 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol durch Einw. von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder von Natrium und Benzoylchlorid in Äther auf dem Wasserbad (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 751, 752). — Nadeln. F: 36°. Kp_{60}: 218—220°; Kp: 302°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Erwärmen mit Natronlauge rasch, beim Kochen mit Wasser oder verd. Salzsäure allmählich in 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol und Benzoesäure gespalten.

5-Chlor-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-äthylester $C_7H_9O_2N_2Cl$ = $HC{-\!\!-}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N$ (Ring). *B.* Aus 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol durch Einw.

von Natrium und Chlorameisensäureäthylester in siedendem Benzol (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **43**, 2119). — Öl. Kp_{18}: 127°. — Wird durch wäßr. Alkali unter Abspaltung von Kohlensäure verseift.

5-Chlor-3-methyl-pyrazol-essigsäure-(1), 1-Carboxymethyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_6H_7O_2N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{———————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol und Chloressigsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **43**, 2118). — Nadeln (aus Wasser). F: 199°. Unzersetzt destillierbar. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Äther. — $NH_4C_6H_6O_2N_2Cl + C_2H_5\cdot OH$. Krystalle. Verliert den Krystallalkohol an der Luft. — $NaC_6H_6O_2N_2Cl + 2^1/_2H_2O$. — $AgC_6H_6O_2N_2Cl$. — $Ba(C_6H_6O_2N_2Cl)_2 + 5H_2O$.

Äthylester $C_8H_{11}O_2N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{———————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N\end{array}$. Hellgelbes Öl (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **43**, 2119).

1-Carboxymethyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_7H_{11}O_3N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{———————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot N(CH_3)\cdot OH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{=======}C\cdot CH_3\\ ClC{:}N(CH_2\cdot CO_2H)(OH)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$. — Jodid $C_7H_{10}O_2ClN_2\cdot I$. F: 156° (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **43**, 2119).

Äthylester $C_9H_{15}O_3N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{———————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{=======}C\cdot CH_3\\ ClC{:}N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$. — Jodid $C_9H_{14}O_2ClN_2\cdot I$. F: 130° (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **43**, 2119).

5-Chlor-3-methyl-pyrazol-[β-propionsäure]-(1), 1-[β-Carboxy-äthyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_7H_9O_2N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{———————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol und β-Jod-propionsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **43**, 2116). — Krystalle (aus Benzol). F: 94°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol und Acrylsäure. — $NH_4C_7H_8O_2N_2Cl + C_2H_5\cdot OH$. Prismen (aus Alkohol). — $NaC_7H_8O_2N_2Cl$. Nadeln (aus Wasser). — $AgC_7H_8O_2N_2Cl$. Niederschlag. — $Ba(C_7H_8O_2N_2Cl)_2 + 3H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Löslich in Alkohol.

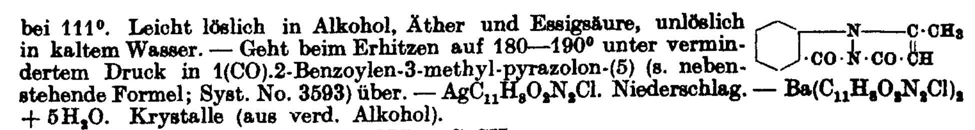
Äthylester $C_9H_{13}O_2N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{———————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Durch Sättigen einer alkoh. Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **43**, 2117). — Hellgelbes Öl.

1-[β-Carboxy-äthyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_8H_{13}O_3N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{———————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot N(CH_3)\cdot OH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{=======}C\cdot CH_3\\ ClC{:}N(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)(OH)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$. — Jodid $C_8H_{12}O_2ClN_2\cdot I$. *B.* Aus 5-Chlor-3-methyl-pyrazol-[β-propionsäure]-(1) und Methyljodid im Rohr bei 100° (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **43**, 2118). Prismen. F: 142°.

Äthylester $C_{10}H_{17}O_3N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{———————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{=======}C\cdot CH_3\\ ClC{:}N(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$. — Jodid $C_{10}H_{16}O_2ClN_2\cdot I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **43**, 2118). F: 136°.

1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_9O_2N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{———————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N\end{array}$ *(S. 59).* Vgl. dazu MICHAELIS, *A.* **373**, 148.

1-[2-Carboxy-phenyl]-3-chlor-5-methyl-pyrazol $C_{11}H_9O_2N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{==}C\cdot CH_3\\ ClC{:}N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Durch Oxydation von 1-o-Tolyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol mit Chromschwefelsäure, erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **373**, 202). — Prismen mit 1 H_2O (aus 60%iger Essigsäure). Schmilzt wasserhaltig bei 79°, wasserfrei



bei 111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure, unlöslich in kaltem Wasser. — Geht beim Erhitzen auf 180—190° unter vermindertem Druck in 1(CO).2-Benzoylen-3-methyl-pyrazolon-(5) (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3593) über. — $AgC_{11}H_8O_2N_2Cl$. Niederschlag. — $Ba(C_{11}H_8O_2N_2Cl)_2 + 5H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol).

Äthylester $C_{13}H_{13}O_2N_2Cl = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-chlor-5-methyl-pyrazol mit alkoh. Schwefelsäure (Michaelis, *A.* **373**, 204). — Fast farbloses Öl. Kp: 325°.

1-[3-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_9O_2N_2Cl = \begin{matrix} HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-[3-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150° (Michaelis, Horn, *A.* **373**, 218). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-[4-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_9O_2N_2Cl = \begin{matrix} HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N \end{matrix}$ *(S. 59)*. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Michaelis, Horn, *A.* **373**, 216). — *F: 206°.*

1-Benzolsulfonyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_9O_2N_2ClS = \begin{matrix} HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (Michaelis, Lachwitz, *B.* **43**, 2108). — Krystalle (aus Alkohol). F: 67°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich in starker Salzsäure, unlöslich in Alkalilaugen.

4.5(bezw. 3.4)-Dichlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol $C_4H_4N_2Cl_2 = \begin{matrix} ClC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} ClC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol mit Phosphorpentachlorid (Michaelis, Lachwitz, *B.* **43**, 2107). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 128°. Unlöslich in Säuren.

1-o-Tolyl-4-brom-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2Br = \begin{matrix} BrC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazol und 2 Atomen Brom in Eisessig (Michaelis, *A.* **373**, 211). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 171°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 1-[2-Carboxy-phenyl]-4-brom-3-methyl-pyrazol.

1-[2-Carboxy-phenyl]-4-brom-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_9O_2N_2Br = \begin{matrix} BrC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von 1-o-Tolyl-4-brom-3-methyl-pyrazol mit Chromschwefelsäure (Michaelis, *A.* **373**, 211). — Prismen (aus Eisessig). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Ligroin. — $AgC_{11}H_8O_2N_2Br$. Nadeln.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_2N_2Br = \begin{matrix} BrC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-[2-Carboxy-phenyl]-4-brom-3-methyl-pyrazol mit alkoh. Schwefelsäure (Michaelis, *A.* **373**, 211). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 334°.

5(bezw. 3)-Chlor-4-brom-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol $C_4H_4N_2ClBr = \begin{matrix} BrC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} BrC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Aus 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol durch Einw. von 2 Atomen Brom in Eisessig oder durch Einw. von überschüssigem Brom in Petroläther und Behandlung des entstandenen Bromadditionsprodukts (s. u.) mit Alkalien (Michaelis, Lachwitz, *B.* **43**, 2107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen, unlöslich in verd. Säuren. — $C_4H_4N_2ClBr + Br_2$. Gelblichrotes Pulver. F: 186°.

5-Chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol-essigsäure-(1) $C_6H_6O_2N_2ClBr = \begin{matrix} BrC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 5-Chlor-3-methyl-pyrazol-essigsäure-(1) und Brom in Eisessig (Michaelis, Schmidt, *B.* **43**, 2119). — Blättchen (aus Benzol). F: 197°.

5-Chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol-[β-propionsäure]-(1) $C_7H_8O_2N_2ClBr$ = $BrC\text{——}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot N$. *B.* Aus 5-Chlor-3-methyl-pyrazol-[β-propionsäure]-(1) und Brom in Eisessig (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **43**, 2118). — Krystalle (aus Benzol). F: 113°.

1-Benzolsulfonyl-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8O_2N_2ClBrS$ = $BrC\text{——}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Benzolsulfonyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol und Brom in Eisessig (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2108). — F: 117°.

5 (bezw. 3)-Chlor-4-jod-3 (bezw. 5)-methyl-pyrazol $C_4H_4N_2ClI$ = $IC\text{——}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot NH\cdot N$ bezw. $IC\text{==}C\cdot CH_3$ / $ClC:N\cdot NH$. *B.* Aus 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol durch Einw. von überschüssigem Jod und Jodsäure in siedendem Eisessig (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2108). — Nadeln (aus Ligroin). F: 152°.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-4-nitro-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_7O_4N_4Cl$ = $O_2N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$ *(S. 65).* Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 115° bis 120° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser 1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5); erhitzt man das Reaktionsprodukt mit Anilin auf 130°, so erhält man 1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (MICHAELIS, *A.* **378**, 334, 348).

2. ***2-Methyl-imidazol, 2-Methyl-glyoxalin*** $C_4H_6N_2$ = $HC\text{—}N$ / $HC\cdot NH$ $>C\cdot CH_3$ *(S. 65).* Physiologische Wirkung: GUNDERMANN, *Ar. Pth.* **65**, 280. — Pikrat $C_4H_6N_2+C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 213° (korr.) (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 231). — Oxalat $C_4H_6N_2+C_2H_2O_4+2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 160°, zersetzt sich bei höherem Erhitzen (F., P.).

4.5-Dijod-2-methyl-imidazol $C_4H_4N_2I_2$ = $IC\cdot NH$ / $IC\text{—}N$ $>C\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Jod auf 2-Methyl-imidazol in sodaalkalischer Lösung (PAULY, *B.* **43**, 2253). — Prismen (aus Wasser). F: 199° (P.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther und Chloroform; löslich in Säuren und Alkalien (P.). — Physiologische Wirkung: GUNDERMANN, *Ar. Pth.* **65**, 270.

1.4.5-Trijod-2-methyl-imidazol $C_4H_3N_2I_3$ = $IC\cdot NI$ / $IC\text{—}N$ $>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5-Dijod-2-methyl-imidazol und Jod in Gegenwart von Natronlauge (PAULY, *B.* **43**, 2253). — Graugelbes Pulver. Zersetzt sich bei 160° unter Entwicklung von Joddampf und Bildung schwarzer Massen (P.; vgl. P., WALTZINGER, *B.* **46**, 3131).

4(bezw. 5)-Nitro-2-methyl-imidazol $C_4H_5O_2N_3$ = $O_2N\cdot C\text{—}N$ / $HC\cdot NH$ $>C\cdot CH_3$ bezw. $O_2N\cdot C\cdot NH$ / $HC\text{—}N$ $>C\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Methyl-imidazol mit Salpeterschwefelsäure (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 234). — Nadeln (aus Wasser). F: 254° (korr.). — Wird bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt.

3. ***4 (bezw. 5)-Methyl-imidazol, 4 (bezw. 5)-Methyl-glyoxalin*** $C_4H_6N_2$ = $CH_3\cdot C\text{—}N$ / $HC\cdot NH$ $>CH$ bezw. $CH_3\cdot C\cdot NH$ / $HC\text{—}N$ $>CH$ *(S. 69).* *B.* Beim Erhitzen von 5(bezw. 4)-Methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5) über den Schmelzpunkt (GERNGROSS, *B.* **45**, 523). Durch Einw. von Formaldehyd und Zinkhydroxyd-Ammoniak auf Methylglyoxal in wäßr. Lösung (SJOLLEMA, KAM, *R.* **36**, 188). Bei längerer Einw. von Zinkhydroxyd-Ammoniak auf Dioxyaceton in Wasser (SJ., KAM, *R.* **36**, 190). Zur Bildung aus d-Glucose und Zinkhydroxyd-Ammoniak (WINDAUS, KNOOP, *B.* **38**, 1167) vgl. KOESSLER, HANKE, *J. biol. Chem.* **39**,

503; zur entsprechenden Bildung aus l-Rhamnose (W., *B.* **40**, 801) vgl. W., ULLRICH, *H.* **92**, 279. — F: 56,5° (KOE., H.), 55,5° (SJ., KAM). Läßt sich mit Wasserdampf auch aus sodaalkalischen oder salzsauren, aber nicht aus schwefelsauren Lösungen austreiben (KOE., H., *J. biol. Chem.* **39**, 531). — Gibt mit ½ Mol Benzoylchlorid in Benzol 1-Benzoyl-4(oder 5)-methyl-imidazol (s. u.); bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol in sodaalkalischer Lösung entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_3N_2$ (s. u.) (GERNGROSS, *B.* **46**, 1910, 1917). — Colorimetrische Bestimmung auf Grund der bei Einw. von p-Diazo-benzolsulfonsäure auftretenden roten Färbung: KOE., H., *J. biol. Chem.* **39**, 513. — Pikrat $C_4H_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 160—162° (korr.) (PYMAN, *Soc.* **99**, 680). — Benzoat $C_4H_6N_2 + C_7H_6O_2$. Plättchen (aus Benzol). F: 92—93° (G., *B.* **46**, 1911). Leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_3N_2$ (wahrscheinlich β(oder α)-Benzamino-α(oder β)-[formylbenzoyl-amino]-α-propylen $C_6H_5\cdot CO\cdot N(CHO)\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot N(CHO)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol in sodaalkalischer Lösung (GERNGROSS, *B.* **46**, 1917). — Platten (aus wäßr. Aceton). F: 144° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und warmem Benzol, schwer in Ligroin. — Wird durch siedendes Wasser oder durch verd. Natronlauge in der Kälte unter Bildung von α.β-Bis-benzamino-α-propylen und Ameisensäure gespalten.

1.5-Dimethyl-imidazol $C_5H_8N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot N(CH_3) \\ \| \quad\quad\quad \\ HC \text{———} N \end{matrix} \!>\! CH$ *(S. 69)*. *B.* Neben überwiegenden Mengen 1-Methyl-5-[β-amino-äthyl]-imidazol bei der Reduktion von 1-Methyl-5-cyanmethyl-imidazol mit Natrium und Alkohol (PYMAN, *Soc.* **99**, 2183).

1-Benzoyl-4(oder 5)-methyl-imidazol $C_{11}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C \text{————} N \\ \| \quad\quad\quad \\ HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \end{matrix} \!>\! CH$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \\ \| \quad\quad\quad \\ HC \text{————} N \end{matrix} \!>\! CH$. *B.* Aus 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol und ½ Mol Benzoylchlorid in Benzol (GERNGROSS, *B.* **46**, 1910). — Nadeln (aus Petroläther). F: 54—55°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Aceton. — Geht beim Aufbewahren an der Luft in das Benzoat des 4(bezw. 5)-Methyl-imidazols über.

4(bezw. 5)-Chlormethyl-imidazol $C_4H_5N_2Cl = \begin{matrix} CH_2Cl\cdot C \text{—} N \\ \| \quad\quad \\ HC\cdot NH \end{matrix} \!>\! CH$ bezw. $\begin{matrix} CH_2Cl\cdot C\cdot NH \\ \| \quad\quad \\ HC \text{—} N \end{matrix} \!>\! CH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von 4(bezw. 5)-Oxymethyl-imidazol-hydrochlorid mit Phosphorpentachlorid (PYMAN, *Soc.* **99**, 674). — Das Hydrochlorid gibt beim Umsetzen mit verd. Natronlauge ein gelbes, in überschüssiger Natronlauge lösliches Öl. Bei kurzem Aufkochen des Pikrats mit Wasser erhält man das Pikrat des 4(bezw. 5)-Oxymethyl-imidazols. Das Hydrochlorid gibt bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol bei 0° 4(bezw. 5)-Cyanmethyl-imidazol und α.β-Diimidazyl-(4 bezw. 5)-propionsäurenitril, in siedendem absolutem Alkohol 4(bezw. 5)-Äthoxymethyl-imidazol. — $C_4H_5N_2Cl + HCl$. Hygroskopische Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 144—145° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Pikrat $C_4H_5N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 181° (korr.; Zers.).

4. ***Dimethylglyazin, Dimethylaziäthan***[1]) $C_4H_6N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C{:}N \\ | \quad\; | \\ CH_3\cdot C{:}N \end{matrix}$ *(S. 71)*. *B.* Durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf Diacetyl-dihydrazon (Ergw. Bd. I, S. 399) (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 287). — Unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

3. Stammkerne $C_5H_8N_2$.

1. ***3.4 (bezw. 4.5) - Dimethyl - pyrazol*** $C_5H_8N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ \| \quad\quad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ | \quad\quad\quad | \\ HC{:}N\cdot NH \end{matrix}$ *(S. 72)*. *B.* Aus Oxymethylen-butanon (Ergw. Bd. I, S. 404) und Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung (DIELS, ILBERG, *B.* **49**, 162).

---

[1]) Zur Konstitution vgl. indessen nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] ZIMMERMANN, LOCHTE, *Am. Soc.* **58** [1936], 948.

1-o-Tolyl-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{12}H_{13}N_2Cl = \begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-o-Tolyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 130° (MICHAELIS, *A.* **373**, 171). — Krystallinisch. F: 48° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther sowie in konz. Salzsäure (M.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1230; *C.* **1923** III, 1080. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (M.).

1-o-Tolyl-5-chlor-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON_2Cl = \begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{===}C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$. — **Jodid** $C_{13}H_{16}ClN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol und Methyljodid bei 100° bis 110° (MICHAELIS, *A.* **373**, 171). Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 187°.

2. ***3.5-Dimethyl-pyrazol*** $C_5H_8N_2 = \begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot N \end{array}$ *(S. 74).* Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Eisessig: BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 716. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1225; *C.* **1923** III, 1080. — **Styphnat** $C_5H_8N_2 + C_6H_3O_8N_3$. Goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 203—204° (AGOSTINELLI, *G.* **43** I, 126).

1.3.5-Trimethyl-pyrazol $C_6H_{10}N_2 = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N \end{array}$ *(S. 75).* F: 36,5°; D_4^{20}: 0,9269; n_D^{20}: 1,4654 (ROSANOW, Ж. **48**, 1225; *C.* **1923** III, 1080). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: R.

3.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-methylamid $C_7H_{11}ON_3 = \begin{array}{l} HC\text{————}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(CO\cdot NH\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus Acetylaceton und 4-Methyl-semicarbazid (Ergw. Bd. III/IV, S. 333) in wäßr. Lösung (BACKER, *R.* **34**, 200). — Durchdringend, etwas campherartig riechende Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Petroläther). Rhombisch (STORTENBEKER). F: 71°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Petroläther, schwer in siedendem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Kalilauge 3.5-Dimethyl-pyrazol.

4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol $C_5H_7ON_3 = \begin{array}{l} ON\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot N \end{array}$ *(S. 77).* Kondensiert sich in siedender alkoholischer Lösung mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5) zu 4-[3.5-Dimethyl-pyrazolyl-(4)-imino]-3-phenyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4298) (A. MEYER, *A. ch.* [9] 1, 290).

1-Phenyl-4-nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{11}ON_3 = \begin{array}{l} ON\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ *(S. 77).* Kondensiert sich in siedender alkoholischer Lösung mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5) zu 4-[1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazolyl-(4)-imino]-3-phenyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4298) (A. MEYER, *A. ch.* [9] 1, 291).

4-Nitro-3.5-dimethyl-pyrazol $C_5H_7O_2N_3 = \begin{array}{l} O_2N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot N \end{array}$ *(S. 78).* *B.* Durch Behandlung von 3.5-Dimethyl-pyrazol mit Salpetersäure (D: 1,49) (MORGAN, REILLY, *Soc.* **105**, 437) oder mit Salpeterschwefelsäure (ROSANOW, Ж. **48**, 1226; *C.* **1923** III, 1080). — F: 126° (M., REI.), 125—126° (Ro.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: Ro.

4-Azido-3.5-dimethyl-pyrazol $C_5H_7N_5 = \begin{array}{l} N_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-pyrazol-diazoniumchlorid-(4) und Natriumazid in saurer Lösung (MORGAN, REILLY, *Soc.* **105**, 441). — Jodoformartig riechende Blättchen (aus Benzol + Petroläther). Färbt sich bei 75° rot; F: 81° (Zers.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Zersetzt sich bei der Einw. von konz. Schwefelsäure explosionsartig; spaltet beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure 2 Atome Stickstoff ab. — Farbreaktionen mit alkal. Lösungen verschiedener Phenole: M., R.

3. ***2.4(bezw. 2.5)-Dimethyl-imidazol, 2.4(bezw. 2.5)-Dimethyl-glyoxalin*** $C_5H_8N_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{—}N \\ HC\cdot NH \end{array}\!\!>\!C\cdot CH_3$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot C\cdot NH \\ HC\text{——}N \end{array}\!\!>\!C\cdot CH_3$ *(S. 79).* *B.* Zur Bildung aus

Rhamnose und Zinkhydroxyd-Ammoniak (WINDAUS, *B.* **40**, 801) vgl. W., ULLRICH, *H.* **92**, 279, 281. — Pikrolonat. F: ca. 263° (Zers.).

4. ***4.5-Dimethyl-imidazol, 4.5-Dimethyl-glyoxalin*** $C_5H_8N_2$ = $CH_3 \cdot C$—N / $CH_3 \cdot C \cdot NH$ >CH *(S. 79)*. *B.* Aus Diacetyl, Formaldehyd und Ammoniak in kalter wäßriger Lösung, neben 2.4.5-Trimethyl-imidazol (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 232). Durch Oxydation von 4.5-Dimethyl-imidazolthion-(2) mit Eisenchlorid (F., P., *Soc.* **115**, 233). — Wird beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure teilweise zu 5(bezw. 4)-Methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5) oxydiert. — $C_5H_8N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 305° (korr.; Zers.).

1-Benzoyl-4.5-dimethyl-imidazol $C_{12}H_{12}ON_2$ = $CH_3 \cdot C$——N / $CH_3 \cdot C \cdot N(CO \cdot C_6H_5)$ >CH. *B.* Aus 4.5-Dimethyl-imidazol und $^1/_2$ Mol Benzoylchlorid in Benzol (GERNGROSS, *B.* **46**, 1911). — Platten (aus Ligroin). F: 74—75°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Aceton, schwer in kaltem Ligroin. — An der Luft unbeständig.

5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-chlormethyl-imidazol $C_5H_7N_2Cl$ = $CH_2Cl \cdot C$—N / $CH_3 \cdot C \cdot NH$ >CH bezw. $CH_2Cl \cdot C \cdot NH$ / $CH_3 \cdot C$—N >CH. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-oxymethyl-imidazol-hydrochlorid mit Phosphoroxychlorid (EWINS, *Soc.* **99**, 2056). — Das Hydrochlorid gibt mit Kaliumcyanid in kaltem verdünntem Alkohol 4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-cyanmethyl-imidazol (E.). Kondensation mit Ammoniak und Aminen: E.; GERNGROSS, *B.* **52**, 2309. — $C_5H_7N_2Cl + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 222° (E.). Sehr leicht löslich in kaltem Methanol.

4. Stammkerne $C_6H_{10}N_2$.

1. ***3.4.5-Trimethyl-pyrazol*** $C_6H_{10}N_2$ = $CH_3 \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot N$ *(S. 81)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1226; *C.* **1923** III, 1081.

2. ***4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-äthyl-imidazol, 4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-äthyl-glyoxalin*** $C_6H_{10}N_2$ = $CH_3 \cdot C$—N / $C_2H_5 \cdot C \cdot NH$ >CH bezw. $CH_3 \cdot C \cdot NH$ / $C_2H_5 \cdot C$—N >CH *(S. 83)*. *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von Zinkhydroxyd und Ammoniak auf Rhamnose (WINDAUS, ULLRICH, *H.* **92**, 276, 282; W., LANGENBECK, *B.* **55** [1922], 3709). — Pikrat $C_6H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 154° (W., U.).

3. ***2.4.5-Trimethyl-imidazol, 2.4.5-Trimethyl-glyoxalin*** $C_6H_{10}N_2$ = $CH_3 \cdot C$—N / $CH_3 \cdot C \cdot NH$ >$C \cdot CH_3$ *(S. 84)*. *B.* Neben 4.5-Dimethyl-glyoxalin bei Einw. von Formaldehyd und Ammoniak auf Diacetyl in der Kälte (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 232). — Physiologische Wirkung: GUNDERMANN, *Ar. Pth.* **65**, 280. — $C_6H_{10}N_2 + HCl$. F: 316° (korr.) (F., P.). — Pikrat $C_6H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 163° (korr.) (F., P.).

1-Oxy-2.4.5-trimethyl-imidazol bezw. **2.4.5-Trimethyl-imidazol-3-oxyd** $C_6H_{10}ON_2$ = $CH_3 \cdot C$——N / $CH_3 \cdot C$—N(OH) >$C \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C$——NH / $CH_3 \cdot C$—N(:O) >$C \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C$══N / $CH_3 \cdot C$<O>N >$CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.5-Dioxy-2.4.5-trimethyl-Δ^3-imidazolin durch Erwärmen (DIELS, *B.* **51**, 966, 976). — F: 134°. — Verbindung mit Diacetylmonoxim $C_6H_{10}ON_2 + C_4H_7O_2N$. *B.* Aus Diacetylmonoxim durch Behandeln mit Acetaldehydammoniak in Wasser (D., *B.* **51**, 967, 974). Krystalle (aus Methanol). F: 129—130°. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton, löslich in Benzol und Essigester, fast unlöslich in Äther und Ligroin. Liefert beim Behandeln mit heißem Wasser sowie mit verd. Alkalien oder Säuren 1.5-Dioxy-2.4.5-trimethyl-Δ^3-imidazolin und Diacetylmonoxim.

1-Jod-2.4.5-trimethyl-imidazol $C_6H_9N_2I$ = $CH_3 \cdot C$—N / $CH_3 \cdot C \cdot NI$ >$C \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-imidazol durch Behandeln mit Jod-Kaliumjodid-Lösung in Natronlauge (PAULY,

B. 43, 2254). — Zersetzliches cremefarbenes Pulver. F: 134° (Zers.). Unlöslich in allen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Behandeln mit kalten Mineralsäuren oder mit kaltem Eisessig sowie beim Kochen mit Alkohol oder Aceton.

5. **Verbindung** $C_7H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}CH{-\!-}C\cdot CH_3 \\ HN\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei der Kondensation von Äthylendiamin mit Acetylaceton [1]) (ROSANOW, Ж. 47, 611; *C.* 1916 I, 923). — Nadeln. F: 112—113°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther.

6. **Verbindung** $C_8H_{14}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}C(CH_3){-\!-}C\cdot CH_3 \\ HN\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei der Kondensation von Äthylendiamin mit Methylacetylaceton (ROSANOW, Ж. 47, 611; *C.* 1916 I, 923). — Nadeln. F: 154—155°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther.

7. **5.5-Dimethyl-3.4-[α-methyl-trimethylen]-Δ^2-pyrazolin** $C_9H_{16}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH{-\!-}C(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot HC{-\!-\!-}C:N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Aus Campherphoron beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (KISHNER, Ж. 44, 851; *C.* 1912 II, 1925). — Kp_{37}: 119—120°. D_0^{20}: 0,9515. n_D: 1,4759. — Liefert bei der Destillation mit Kalilauge über platiniertem Ton 2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[0.1.3]-hexan (Ergw. Bd. V, S. 42).

8. **Stammkerne** $C_{10}H_{18}N_2$.

1. ***2.2.3.5.5.6-Hexamethyl-2.5-dihydro-pyrazin*** $C_{10}H_{18}N_2$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot N:C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C:N\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrat (s. u.) entsteht aus 2-Amino-2-methyl-butanon-(3) bei Einw. von Alkalien (GABRIEL, *B.* 44, 64) bezw. aus 2-Azido-2-methyl-butanon-(3) bei Behandlung mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung und nachfolgender Einw. von Alkali (FORSTER, VAN GELDEREN, *Soc.* 99, 243). — Krystalle von mentholartigem Geruch. F: 69—69,5°; Kp_{764}: 180—181° (korr.) (GA.). Leicht flüchtig. Der Schmelzpunkt sinkt nach kurzem Aufbewahren an der Luft (GA.; vgl. a. F., v. GE.). Löslich in warmem Wasser unter Bildung des Hydrats (GA.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 2.2.3.5.5.6-Hexamethylpiperazin (GA.). Gibt bei Einw. von Bromwasser einen rötlichgelben, krystallinen Niederschlag, der an der Luft verschwindet (GA.). — Hydrat $C_{10}H_{18}N_2 + 6H_2O$. Flüchtige Blättchen (aus Wasser). F: 88—89° (GA.), 86—87° (F., v. GE.). — Hydrochlorid. Krystalle. Sublimiert oberhalb 280° (GA.). — Chloroaurat. Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 180°; schwer löslich (GA.). — $C_{10}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln, blaßrote Prismen (aus alkoh. Salzsäure). Wird bei 100° rotgelb (GA.). Ist bei 310° noch nicht geschmolzen; unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester (F., v. GE.). — Pikrat $C_{10}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Wasser). F: ca. 232° (unter Dunkelfärbung) (GA.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (F., v. GE.).

2. ***5-Methyl-5-[δ-methyl-δ(oder γ)-pentenyl]-Δ^2-pyrazolin*** $C_{10}H_{18}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C{-\!-}C(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):CH_2 \\ HC:N\cdot NH \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} H_2C{-\!-}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2 \\ HC:N\cdot NH \end{matrix}$ oder Gemisch beider, Citropyrazolin. *B.* Bei der Destillation von Citralhydrazon (KISHNER, Ж. 50, 5; *C.* 1923 III, 669). — Kp_{12}: 120—121° (WOLFF, *A.* 394, 88), 122° (K.). D_4^{20}: 0,9213; n_D^{20}: 1,4897 (K.). Hygroskopisch; leicht löslich in Wasser (K.). — Geht bei langsamer Destillation in 1-Methyl-1-isohexenyl-cyclopropan über (W.); diese Verbindung entsteht auch neben Methylheptenon und Acetonitril bei der Destillation von Citropyrazolin mit Kalilauge über Platinmohr (K.). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure erhält man p-Cymol und Hydrazin-hydrochlorid (K.).

5-Methyl-5-[δ-methyl-δ(oder γ)-pentenyl]-Δ^2-pyrazolin-thiocarbonsäure-(1)-anilid $C_{17}H_{23}N_3S$ = $\begin{matrix} H_2C{-\!-}C(CH_3)\cdot C_6H_{11} \\ HC:N\cdot N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Citropyrazolin und Phenylsenföl in äther. Lösung (KISHNER, Ж. 50, 5; *C.* 1923 III, 669). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51°.

[1]) Bei dieser Reaktion erhielten A. COMBES, C. COMBES (*C. r.* 108, 1252; *Bl.* [3] 7, 788) und RÜGHEIMER (*B.* 47, 2764) N.N'-Bis-[methyl-acetonyl-methylen]-äthylendiamin (*Hptw. Bd. IV, S. 252;* Ergw. Bd. III/IV, S. 416).

3. *3.3.6-Trimethyl-3.4.5.6.7.9-hexahydro-indazol* $C_{10}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. Linksdrehende Form. *B.* Beim Erwärmen von rechtsdrehendem Pulegon mit Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad (KISHNER, SAWADOWSKI, Ж. 43, 1134; *C.* 1912 I, 1456; K., Ж. 44, 167; *C.* 1912 I, 2025). — Kp_{20}: 129—131° (SEMMLER, FELDSTEIN, *B.* 47, 388); Kp_{32}: 133° (K., SA.). D_{21}^{20}: 0,9563 (SE., F.); D_4^{20}: 0,9574 (K., SA.). n_D: 1,4926 (SE., F.), 1,4916 (K., SA.). $[\alpha]_D$: —8,13° (K., SA.). Leicht löslich in Wasser (K., SA.). — Oxydiert sich an der Luft zu Pulegon (K., SA.). Liefert bei der Destillation mit Kalilauge rechtsdrehendes Caran (K., SA.; vgl. SE., F.).

H₂C—CH₂—CH——C(CH₃)₂ / CH₃·HC—CH₂—C=N—NH

3.3.6-Trimethyl-3.4.5.6.7.9-hexahydro-indazol-thiocarbonsäure-(2)-anilid $C_{17}H_{23}N_3S = CH_3\cdot C_6H_8{<}^{C(CH_3)_2}_{N}{>}N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Phenylsenföl in Petroläther (KISHNER, SAWADOWSKI, Ж. 43, 1135; *C.* 1912 I, 1456). — Tafeln (aus Methanol). F: 176°. $[\alpha]_D$: —114,6° (Benzol; c = 3).

D. Stammkerne $C_nH_{2n-4}N_2$.

1. Pyridazin $C_4H_4N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 89)*. — $2C_4H_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 180° (STOERMER, GAUS, *B.* 45, 3113).

2. Stammkerne $C_6H_8N_2$.

1. *5-Äthyl-pyrimidin* $C_6H_8N_2$, Formel I.

2.4.6-Trichlor-5-äthyl-pyrimidin $C_6H_5N_2Cl_3$, Formel II. *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Äthylbarbitursäure durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130—140° (v. MERKATZ, *B.* 52, 870). — Platten (aus Äther), Stäbchen (aus Methanol). F: 75—77°. Kp: 245°. — Liefert mit alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur 2.6-Dichlor-4-amino-5-äthyl-pyrimidin (Syst. No. 3565), beim Erhitzen im Rohr auf 160° 6-Chlor-2.4-diamino-5-äthyl-pyrimidin (Syst. No. 3588), beim Erhitzen auf 210° 2.4.6-Triamino-5-äthyl-pyrimidin (Syst. No. 3617). Mit 2 Mol Natriummethylat in Methanol bei 0° erhält man 4.6(oder 2.6)-Dichlor-2(oder 4)-methoxy-5-äthyl-pyrimidin, mit 3 Mol Natriummethylat 6-Chlor-2.4-dimethoxy-5-äthyl-pyrimidin; beim Erhitzen mit 4 Mol Natriummethylat in Methanol auf 100° bildet sich 2.4.6-Trimethoxy-5-äthyl-pyrimidin.

2. *Verbindung* $C_6H_8N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

Verbindung $C_{12}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel (R = C_6H_5). Diese Konstitution kommt vielleicht dem Dibenzamil (Ergw. Bd. XI/XII, S. 148) zu.

HC=CH—CH—NR / HC=CH—CH—NH

3. Stammkerne $C_8H_{12}N_2$.

1. *Tetramethylpyrazin* $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 99)*. — Pikrat. F: 194—195° (PILOTY, *B.* 48, 496).

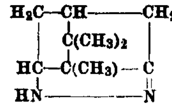
2. *5-Äthyl-3.4-trimethylen-pyrazol* $C_8H_{12}N_2$ = H₂C——C═C·C₂H₅ / H₂C·CH₂·C:N·NH. *B.* Aus 1-Propionyl-cyclopentanon-(2) beim Behandeln mit Hydrazinhydrat in Wasser (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 715). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 119°. Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig. Kryoskopisches Verhalten in Benzol und in Eisessig: BL., K.

3. *2-Methyl-x.x.x.x-tetrahydro-[pyrrolo-2'.3':3.4-pyridin], Tetrahydroapoharmin* $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Dihydroapoharmin beim Erhitzen von Apoharmin (S. 39) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 160° (HASENFRATZ, *C. r.* 155, 285; *A. ch.* [10] 7 [1927], 219). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 96°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_8H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser.

4. 3-Äthyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol $C_9H_{14}N_2$, Formel I bezw. II.

I. $H_2C<\frac{CH_2}{}>C$——C·C_2H_5 / $H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot N$ II. $H_2C\cdot CH_2\cdot C$==C·C_2H_5 / $H_2C\cdot CH_2\cdot C$=N·NH

3-Äthyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1 oder 2)-amid $C_{10}H_{15}ON_3$ = $C_6H_8<\frac{C(C_2H_5)}{N(CO\cdot NH_2)}>N$ oder $C_6H_8<\frac{C(C_2H_5)}{N}>N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Propionyl-cyclohexanon-(2) beim Behandeln mit Semicarbazidhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 720). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 126° bis 127° (beim Eintauchen in ein Quecksilberbad). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem verdünntem Alkohol, sehr leicht in Benzol.



5. Verbindung $C_{10}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei β-Amino-campher, Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 354.

E. Stammkerne $C_nH_{2n-6}N_2$.

1. Dihydroindazol, Indazolin $C_7H_8N_2$, Formel III.

III. $C_6H_4<\frac{CH_2}{NH}>NH$ IV. $O_2N\cdot C_6H_3<\frac{CH_2}{N(CO\cdot C_6H_5)}>N\cdot C_6H_5$ (?)

2-Phenyl-1-benzoyl-4-nitro-indazolin (?) $C_{20}H_{15}O_3N_3$, Formel IV. *B.* Aus [6-Nitro-2-benzalamino-benzyl]-anilin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißem Aceton (REICH, *Bl.* [4] 19, 264). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 226°. — Liefert bei Einw. von Phenylhydrazin ein rotes Produkt. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 202° (Zers.).

2. Stammkerne $C_8H_{10}N_2$.

1. ***Äthylen-o-phenylen-diamin, 1.2.3.4-Tetrahydro-chinoxalin*** $C_8H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\frac{NH\cdot CH_2}{NH\cdot CH_2}>$

Verbindung $C_{21}H_{24}ON_4$ = $HNC_8H_8N(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NC_8H_8NH$. — Chlorid $C_{21}H_{23}N_4\cdot Cl + H_2O$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-chinoxalin beim Behandeln mit N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] 85, 385). Grünschimmerndes Pulver. Sintert bei 135°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] 85, 360. Färbt tannierte Baumwolle violett.

2. ***2-Methyl-x.x-dihydro-[pyrrolo-2'.3':3.4-pyridin], Dihydroapoharmin*** $C_8H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 108*). *B.* Zur Bildung aus Apoharmin durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor vgl. HASENFRATZ, *C. r.* 155, 285; *A. ch.* [10] 7 [1927], 216. — Tafeln (aus Äther). F: 49°. Löslich in Wasser und Äther; schwer löslich in Alkalien.

[N-Ring(CH₃)—CH=CH—NH] H_2

Dihydroapoharmin-mono-hydroxymethylat $C_9H_{14}ON_2$ = $C_8H_{10}N_2(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_9H_{13}N_2\cdot I$. *B.* Aus Dihydroapoharmin beim Behandeln mit Methyljodid in Aceton (HASENFRATZ, *C. r.* 155, 285; *A. ch.* [10] 7 [1927], 218). Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aceton. Beständig gegen siedende Kalilauge.

3. ***Dipyrrol*** $C_8H_{10}N_2$ = HC——CH—CH——CH / HC·NH·CH—CH·NH·CH.

Bis-[3-nitro-pyrrol] $C_8H_8O_4N_4$ = $O_2N\cdot C$——CH—CH——C·NO_2 / HC·NH·CH—CH·NH·CH s. Ergw. Bd. XX/XXII, S. 41.

3. Stammkerne $C_9H_{12}N_2$.

1. ***N.N'-Methylen-o-xylylendiamin*** $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\frac{CH_2\cdot NH}{CH_2\cdot NH}>CH_2$

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-methylen-o-xylylendiamin $C_{23}H_{24}N_2$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\\CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-o-tolyl-o-xylylendiamin mit Formaldehyd und konz. Salzsäure (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2314). — Schuppen (aus Pyridin + Alkohol). F: 139°.

2. ***3-α-Pyrrolidyl-pyridin, 2-β-Pyridyl-pyrrolidin, l-Nornicotin*** $C_9H_{12}N_2$, Formel I.

I. [Pyridinring (N)]·HC·NH·CH₂ mit H_2C——CH_2 II. [Pyridinring (Py, N)]·HC·N(CH₃)·CH₂ mit H_2C——CH_2 (Pl)

Linksdrehendes 3-[N-Methyl-α-pyrrolidyl]-pyridin, linksdrehendes 1-Methyl-2-β-pyridyl-pyrrolidin, l-Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$, Formel II *(S. 110)*.

Vorkommen und Darstellung.

V. Ansteigen des Nicotingehaltes in Tabakpflanzen während der Wachstumsperiode: RASMUSSEN, *Bio. Z.* **69**, 461; CHUARD, MELLET, *C. r.* **155**, 293. {Der Nicotingehalt des Tabaks schwankt je nach Herkunft, Jahrgang usw. .... MCCRAE, *Ch. Z.* **31**, 46}; SCHLOESING, *C. r.* **151**, 23; STUTZER, GOY, *Bio. Z.* **56**, 220; TÓTH, *Ch. Z.* **34**, 10; CH., M., *C. r.* **159**, 208). Nicotingehalt des Rauches verschiedener Zigarrensorten: VAN LEEUWEN, *Ar. Pth.* **84**, 282. — *Darst.* Man gewinnt Nicotin aus grünen Tabakpflanzen, indem man die Pflanzenteile mit gelöschtem Kalk versetzt, mit Wasserdampf destilliert und das Dampfgemisch in verd. Schwefelsäure einleitet (Elsäss. Tabakmanufaktur, D. R. P. 254667; *C.* **1913** I, 349; *Frdl.* **11**, 1026). Tabakabfälle behandelt man mit Alkalien, extrahiert die erhaltenen Laugen mit Petroläther, verdampft das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Wasserstoffstrom unter 12—15 mm Druck (HALLE, D. R. P. 262453; *C.* **1913** II, 633; *Frdl.* **11**, 1027); man kann auch die Abfälle direkt mit Benzin + Benzol bei 110—120° extrahieren, das Lösungsmittel verdampfen und den Rückstand unter 12—15 mm Druck destillieren (H., D. R. P. 268453; *C.* **1914** I, 202; *Frdl.* **11**, 1029). Die beste Methode der Gewinnung von Nicotin aus Tabakabfällen besteht nach J. SCHWYZER (Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 353; vgl. a. DANGELMAJER, *Ch. Z.* **42**, 290) in der Extraktion der mit Kalkmilch und Natronlauge befeuchteten Abfälle mit Trichloräthylen; der unter vermindertem Druck eingeengten Lösung entzieht man das Nicotin durch verd. Schwefelsäure, überschichtet die saure Lösung mit Äther und Petroläther, fügt überschüssige Natronlauge hinzu und dampft die ätherische, über Natriumsulfat getrocknete Lösung in einer Stickstoff-Atmosphäre unter vermindertem Druck ein.

Physikalische Eigenschaften.

Nicotin geht bei tiefer Temperatur in eine glasige Masse über (WROCZYNSKI, GUYE, *J. Chim. phys.* **8**, 214). $Kp_{723,3}$: 240,2° (W., G.). D_4^t zwischen 20° (1,00925) und 97,7° (0,9453): JEPHCOTT, *Soc.* **115**, 107. Absorptionsspektrum des Dampfes und der Flüssigkeit: PURVIS, *Soc.* **97**, 1035; von alkoh. Lösungen: P.; DOBBIE, FOX, *Soc.* **103**, 1194. $[\alpha]_D^{20}$: —168,6° (J., *Soc.* **115**, 106). Drehungsvermögen zwischen 20° und 92°: J., *Soc.* **115**, 107. Gegenseitige Löslichkeiten im ternären System Nicotin, Wasser und Petroleum: HOLMES, *Soc.* **113**, 272. Thermische Analyse des Systems mit Benzol: W., G. Dampfspannung der Gemische mit Wasser bei 59,6°: SCHTSCHUKAREW, *Ph. Ch.* **71**, 102. Dichten wäßr. Lösungen bei 20°, 85° und 90°: J., *Soc.* **115**, 106, 107; SCHWERS, *J. Chim. phys.* **8**, 696. Diffusionsgeschwindigkeit in Wasser: ÖHOLM, *Ph. Ch.* **70**, 404. Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 20°: SCHWERS. $[\alpha]_D$: —77,9° (Wasser; c = 5), —104,2° (50%iger Alkohol; c = 4), +23,1° (verd. Schwefelsäure; c = 5) (CARR, REYNOLDS, *Soc.* **97**, 1335). Drehungsvermögen wäßr. Lösungen bei 20°, 85° und 90°: J., *Soc.* **115**, 106, 107. Elektrische Leitfähigkeit von Nicotin und von l-camphocarbonsaurem Nicotin in Acetophenon: CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 567.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Bei monatelanger Einw. von Sauerstoff auf eine wäßr. Nicotin-Lösung im Licht entstehen [l-Nicotin]-N(Pl)-oxyd(?), Nicotinsäure und Methylamin (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **48**, 182; *R. A. L.* [5] **24** I, 90). Nicotin liefert beim Erwärmen mit Natriumamid in Xylol gleiche Teile Py 2-Amino-nicotin und Py 6-Amino-nicotin (TSCHITSCHIBABIN, KIRSSANOW, *B.* **57** [1924], 1164; Ж. **56** [1925], 159; vgl. TSCH., BUCHOLZ, Ж. **50**, 549; *C.* **1923** III, 1023). Setzt man ein Gemisch von Benzophenon und Nicotin im Rohr dem Sonnenlicht aus, so entsteht eine additionelle Verbindung (S. 31) (PATERNÒ, *G.* **44** II, 100). — Einw. von Nicotin auf die Samenkeimung: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 301. Nicotin dient als Stickstoffquelle für Schimmelpilze und Hefen (EHRLICH, *Bio. Z.* **79**, 157). Zur physiologischen Wirkung des Nicotins

vgl. VELEY, WALLER, C. 1910 II, 1071; HILL, C. 1910 I, 849; FÜHNER, Ar. Pth. 82, 65; TRENDELENBURG, Ar. Pth. 81, 94; SUGIMOTO, Ar. Pth. 74, 36; BAEHR, PICK, Ar. Pth. 74, 54; HANDOVSKY, P., Ar. Pth. 71, 91; GRAFE, H. 79, 430; WILLBERG, Bio. Z. 48, 169. Insecticide Wirkung: McINDOO, C. 1917 I, 264; vgl. a. W. TRAPPMANN, Schädlingsbekämpfung [Leipzig 1927], S. 185, 270, 300, 372.

Analytisches.

Über den mikrochemischen Nachweis des Nicotins mit Pikrinsäure vgl. TUNMANN, C. 1919 II, 227. Mikrochemischer Nachweis mit Platinchlorid: PUTT, C. 1912 II, 1948. Nicotin wird durch Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer Lösung rotbraun gefärbt (SCHAER, Ar. 248, 461). Beim Zufügen einer wäßr. Nicotin-Lösung zu 4-Dimethylamino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung entsteht an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten eine anfangs rosarote, dann violettrote Zone; die violettrote Färbung verteilt sich dann über die ganze Flüssigkeit (T.). Zur Bestimmung als Silicowolframat vgl. BERTRAND, JAVILLIER, C. 1911 II, 910; SPALLINO, G. 43 II, 482. Zur Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL vgl. DAKIN, DUDLEY, J. biol. Chem. 17, 275. Quantitative Bestimmung auf physiologischem Wege: VAN LEEUWEN, C. 1918 I, 778; Ar. Pth. 84, 295; FÜHNER, Bio. Z. 92, 355. Zur Bestimmung von Nicotin in Tabak oder Tabaksaft vgl. a. RASMUSSEN, Fr. 55, 81; HARRISON, SELF, C. 1912 II, 205; STUTZER, GOY, Bio. Z. 56, 224; SCHRÖDER, Ch. Z. 35, 30, 382; KISSLING, Ch. Z. 35, 98; KOENIG, Ch. Z. 35, 521, 1047; TÓTH, Ch. Z. 35, 146, 926; 36, 937; J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 350; ULEX, Ch. Z. 35, 121; LEISTER, Ch. Z. 35, 239; BERTRAND, JAVILLIER, C. 1911 II, 910; v. DEGRAZIA, C. 1911 I, 1085; SURRE, C. 1911 II, 1275. Quantitative Bestimmung neben Ammoniak mit Hilfe von Pikrinsäure: SPALLINO, G. 43 II, 493. Bestimmung durch Leitfähigkeits-Titration: DUTOIT, MEYER-LÉVY, J. Chim. phys. 14, 353; GOUBAU, C. 1914 II, 172.

Salze und additionelle Verbindungen des Nicotins.

$C_{10}H_{14}N_2 + 1{,}5HgCl_2$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: RÂY, DHAR, Soc. 103, 6, 8. — $C_{10}H_{14}N_2 + Hg(NO_3)_2$ (RÂY, Soc. 111, 507). — $2C_{10}H_{14}N_2 + 4HCl + 3SbCl_5 + 3H_2O$. Rötliche Krystalle. Leicht löslich in alkoh. Salzsäure (THOMSEN, J. pr. [2] 84, 421; C. 1911 I, 1515). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HBr + PtBr_4 + H_2O$. Dunkelrote Krystalle. Zersetzt sich bei 230° (WEINHAGEN, H. 105, 256). Wird durch Wasser unter Bildung eines orangegelben Produkts zersetzt. — Verbindung mit Benzophenon $C_{10}H_{14}N_2 + C_{13}H_{10}O$. B. Entsteht bei der Belichtung eines Gemisches von Nicotin und Benzophenon im Rohr (PATERNÒ, G. 44 II, 100). Nadeln (aus Alkohol). F: 151—153°. — $C_{10}H_{14}N_2 + C_{13}H_{10}O + 2HCl + PtCl_4$ (P.). — Salz der Salicylsäure $C_{10}H_{14}N_2 + C_7H_6O_3$. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, M. 31, 413. — Salz der Pikrolonsäure (Syst. No. 3561) $C_{10}H_{14}N_2 + 2C_{10}H_8O_5N_4$ [1]) Kanariengelbe Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 223° (SPALLINO, G. 43 II, 486 Anm.). Schwer löslich in Wasser.

[l-Nicotin]-N(Pl)-oxyd $C_{10}H_{14}ON_2 = NC_5H_4 \cdot C_4H_7N(CH_3)(:O)$ *(S. 115)*. B. Entsteht anscheinend bei längerem Belichten einer wäßr. Lösung von Nicotin in einer Sauerstoff-Atmosphäre (CIAMICIAN, SILBER, B. 48, 182; R. A. L. [5] 24 I, 91). — Pikrat $C_{10}H_{14}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 168°.

[l-Nicotin]-Pl(?)-hydroxybenzylat $C_{17}H_{22}ON_2 = NC_5H_4 \cdot C_4H_7N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH(?)$. B. Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von Nicotin mit Phenylchloressigsäure auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, J. pr. [2] 96, 53). — $C_{17}H_{21}N_2 \cdot Cl + HCl + 2AuCl_3$. Zersetzt sich bei 178°. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $C_{17}H_{21}N_2 \cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 236°. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{21}N_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Krystalle. Zersetzt sich teilweise bei 99°.

N(Pl)(?)-[2-Nitro-benzyl]-l-nicotiniumhydroxyd $C_{17}H_{21}O_3N_3 = NC_5H_4 \cdot C_4H_7N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH(?)$. B. Das Chlorid entsteht aus Nicotin und überschüssigem 2-Nitrobenzylchlorid auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, J. pr. [2] 96, 54). — $C_{17}H_{20}O_2N_3 \cdot HCr_2O_7$. Krystalle (aus Wasser). F: 110°. Zersetzt sich an der Luft. — $C_{17}H_{20}O_2N_3 \cdot Cl + HCl + 2AuCl_3$. — $C_{17}H_{20}O_2N_3 \cdot Cl + HCl + PtCl_4$. F: 227—229°. Sehr schwer löslich in Wasser.

N(Pl)(?)-[3-Nitro-benzyl]-l-nicotiniumhydroxyd $C_{17}H_{21}O_3N_3 = NC_5H_4 \cdot C_4H_7N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH(?)$. B. Das Chlorid entsteht aus Nicotin und 3-Nitro-benzylchlorid

[1]) Auf die Zusammensetzung dieses Salzes und des von WARREN, WEISS (J. biol. Chem. 3, 333; C. 1907 II, 1345; vgl. Hptw., S. 115) beschriebenen Monopikrolonats wird in beiden Arbeiten nur aus dem Ergebnis von Stickstoff-Bestimmungen geschlossen; jedoch liegen in beiden Fällen die gefundenen Werte zwischen den für das Monopikrolonat (19,72 % N) und das Dipikrolonat (20,29 % N) berechneten Werten.

auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 55). — $C_{17}H_{20}O_2N_3\cdot Cl + HCl + 2AuCl_3$. F: 185° (Zers.). Wird durch kaltes Wasser zersetzt. — $C_{17}H_{20}O_2N_3\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. F: 204—205° (Zers.). Kaum löslich in Wasser.

N(Pl)(?)-[4-Nitro-benzyl]-1-nicotiniumhydroxyd $C_{17}H_{21}O_3N_3 = NC_5H_4\cdot C_4H_7N(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot OH$(?). *B.* Das Chlorid entsteht aus Nicotin und 4-Nitro-benzylchlorid durch Erwärmen auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 56). — $C_{17}H_{20}O_2N_3\cdot Cl + HCl + 2AuCl_3$. Zersetzt sich bei ca. 80°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{17}H_{20}O_2N_3\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. F: 223°. Schwer löslich in Wasser.

[1-Nicotin]-bis-hydroxybenzylat $C_{24}H_{30}O_2N_2 = (HO)(C_6H_5\cdot CH_2)NC_5H_4\cdot C_4H_7N(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$ *(S. 116).* — $C_{24}H_{28}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Zersetzt sich bei 183° (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 53). Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $C_{24}H_{28}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 211°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{24}H_{28}N_2[O\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Sintert bei 57°; F: 122°.

4. 3.4.4.6-Tetramethyl-4.5-dihydro-indazol $C_{11}H_{16}N_2$ =

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C{=}CH\text{—}C\cdot NH\cdot N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C{=}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C{=}CH\text{—}C{:}N\cdot NH \end{array}.$$

3.4.4.6 - Tetramethyl - 4.5 - dihydro - indazol - carbonsäure - (1 oder 2) - amid

$$C_{12}H_{17}ON_3 = \begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C{=}CH\text{—}C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C{=}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C{=}CH\text{—}C{:}N\cdot N\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}.$$

B. Aus 1.1.5-Trimethyl-2-acetyl-cyclohexen-(4)-on-(3) beim Behandeln mit Semicarbazid (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 261). — F: 124°.

5. Stammkerne $C_{14}H_{22}N_2$.

1. ***2.6 - Dimethyl - 1.2.3.4.5.6.7.8.-12.14-dekahydro-phenazin*** $C_{14}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}CH_2\text{—}CH\text{—}N{=}C\text{—}CH_2\text{—}CH\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot HC\text{—}CH_2\text{—}C{=}N\text{—}CH\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \end{array}$$

B. Aus dem Hydrochlorid des 4-Amino-1-methyl-cyclohexanons-(3) beim Behandeln mit Natronlauge oder Soda-Lösung (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 372). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: ca. 75°. Leicht löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser.

2. ***Bis-[2-methyl-3-äthyl-pyrrol]*** $C_{14}H_{22}N_2$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot C\text{——}CH\text{—}CH\text{——}C\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot CH\text{—}CH\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ s. Ergw. Bd. XX/XXII, S. 44.

6. Bis-[2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol] $C_{16}H_{26}N_2$ =

$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot C\text{——}C(CH_3)\cdot C(CH_3)\text{—}C\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot CH\text{——}CH\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ s. Ergw. Bd. XX/XXII, S. 48.

7. Bis-[2.3.5-trimethyl-4-äthyl-pyrrol] $C_{18}H_{30}N_2$ =

$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{——}C(C_2H_5)\cdot C(C_2H_5)\text{——}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot C(CH_3)\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ s. Ergw. Bd. XX/XXII, S. 51.

F. Stammkerne $C_nH_{2n-8}N_2$.

1. Stammkerne $C_7H_6N_2$.

1. ***Benzopyrazol, Indazol*** $C_7H_6N_2 = C_6H_4{<}{}^{CH}_{NH}{>}N$ bezw. $C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}NH$ bezw. ***Indiazen*** $C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{N}{\geqq}N$ *(S. 122).* *B.* Zur Bildung aus N-Nitroso-[benz-o-toluidid] nach JACOBSON, HUBER (*B.* **41**, 664) vgl. v. AUWERS, *B.* **52**, 1336. — Bei Einw. von Alkyljodiden im Rohr entstehen neben 2-Alkyl-derivaten auch geringe Mengen 1-Alkyl-derivate (v. AU., *B.* **52**, 1334). Indazol liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad 1-Acetyl-indazol (v. AU., *B.* **52**, 1336; v. AU., FRESE, *A.* **450** [1926], 273, 289). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Indazolsilber in Äther oder auf Indazol in Pyridin erhält man 2-Acetyl-indazol (v. AU., *B.* **52**, 1337; vgl. v. AU., FR.). — $2C_7H_6N_2 + AgNO_3$ (v. AU., *B.* **52**, 1336).

2-Phenyl-indazol $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N\cdot C_6H_5$ *(S. 124)*. Liefert beim Behandeln mit Chlor in Eisessig auf dem Wasserbad 2-Phenyl-3.5.7-trichlor-indazol (FREUNDLER, *C. r.* **152**, 1257; *Bl.* [4] **9**, 781).

1-Acetyl-indazol $C_9H_8ON_2 = C_6H_4<^{CH}_{N(CO\cdot CH_3)}>N$ *(vgl. S. 126)*. *B.* Aus Indazol und Acetanhydrid durch Erwärmen auf dem Wasserbad (v. AUWERS, *B.* **52**, 1336; v. AU., FRESE, *A.* **450** [1926], 273, 289). Aus 2-Acetyl-indazol beim Aufbewahren, schneller beim Erwärmen für sich oder mit Alkohol (v. AU., *B.* **52**, 1332, 1337). — Prismen (aus Petroläther). F: 42—43°; Kp: 260° (v. AU.). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in heißem Wasser; löslich in konzentrierten, unlöslich in verdünnten Säuren (v. AU.). — Liefert beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien in der Wärme Indazol (v. AU.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. Schmilzt zwischen 200° und 210° (v. AU., DÜESBERG, *B.* **53** [1920], 1204).

2-Acetyl-indazol $C_9H_8ON_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Indazolsilber in Äther oder auf Indazol in Pyridin (v. AUWERS, *B.* **52**, 1332, 1337; vgl. v. AU., FRESE, *A.* **450** [1926], 273). — Nadeln oder Tafeln (aus Äther). F: 106° (v. AU.). Schwer löslich in Wasser; löslich in Salzsäure (v. AU.). — Geht beim Aufbewahren, schneller beim Erwärmen für sich oder mit mäßig hochsiedenden Lösungsmitteln in 1-Acetylindazol über (v. AU.).

2-[Indazyl-(2)]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 127)*. *B.* Neben anderen Produkten aus o.o'-Azoxybenzaldehyd beim Behandeln mit Eisessig bei etwa 60—65° (BAMBERGER, *B.* **44**, 1974, 1976). Aus N-[2-Nitro-benzyl]-anthranilsäure beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol (B.). — Blättchen (aus Toluol oder verd. Alkohol). F: 207,5—208,5° (korr.; bei raschem Erhitzen). Ziemlich schwer löslich in Äther, sehr schwer in kaltem Toluol.

1-Phenyl-4-chlor-indazol $C_{13}H_9N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-2-nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (REICH, TURKUS, *Bl.* [4] **21**, 111). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 84°.

1-β-Naphthyl-4-chlor-indazol $C_{17}H_{11}N_2Cl = C_6H_3Cl<^{CH}_{N(C_{10}H_7)}>N$. *B.* Aus 6-Chlor-2-nitro-benzaldehyd-β-naphthylhydrazon beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (REICH, TURKUS, *Bl.* [4] **21**, 111). — Gelbliche Nadeln. F: 112°.

3.5.7-Trichlor-indazol $C_7H_3N_2Cl_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 5.7-Dinitro-indazolon beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid unter Druck auf 160—180° (KENNER, *Soc.* **105**, 2737). — Nadeln (aus Eisessig). F: 190—190,5°.

2-Phenyl-3.5.7-trichlor-indazol $C_{13}H_7N_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel.

a) Präparat von Freundler. *B.* Aus 2-Phenyl-indazol durch Behandeln mit Chlor in Eisessig auf dem Wasserbad (FREUNDLER, *C. r.* **152**, 1257; *Bl.* [4] **9**, 781). Aus 2-Phenyl-5.7-dichlor-indazolon beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (FR.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 172,5°. Leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig 2-Benzolazo-3.5-dichlor-benzoesäure.

b) Präparat von Kenner. *B.* Aus 2-Phenyl-5.7-dinitro-indazolon beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid unter Druck auf 160—170° (KENNER, *Soc.* **105**, 2737). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 208—210°.

1-Phenyl-4-brom-indazol $C_{13}H_9N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus beiden Formen des 6-Brom-2-nitro-benzaldehyd-phenylhydrazons beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (REICH, TURKUS, *Bl.* [4] **21**, 111). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

1-β-Naphthyl-4-brom-indazol $C_{17}H_{11}N_2Br = C_6H_3Br<^{CH}_{N(C_{10}H_7)}>N$. *B.* Aus 6-Brom-2-nitro-benzaldehyd-β-naphthylhydrazon beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (REICH, TURKUS, *Bl.* [4] **21**, 111). — Gelbliche Krystalle. F: 135°.

1-Phenyl-4-nitro-indazol $C_{13}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd-phenylhydrazon in heißem Alkohol beim Behandeln mit Kalilauge (Reich, Gaigailian, *B.* **46**, 2381). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

2-Phenyl-4-nitro-indazol $C_{13}H_9O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<{CH \atop N}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-[2.6-dinitro-benzyl]-amin durch Behandeln mit 3 Mol Zinnchlorür in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Reich, Ghazarian, *Bl.* [4] **19**, 260). — Gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 156—157°.

1-[4-Brom-phenyl]-4-nitro-indazol $C_{13}H_8O_2N_3Br = O_2N\cdot C_6H_3<{CH \atop N(C_6H_4Br)}>N$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Reich, Gaigailian, *B.* **46**, 2382). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 183° (Zers.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln.

1-[2-Nitro-phenyl]-4-nitro-indazol $C_{13}H_8O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_3<{CH \atop N(C_6H_4\cdot NO_2)}>N$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon] durch Behandeln mit überschüssiger Alkalilauge in Pyridin (Reich, Gaigailian, *B.* **46**, 2383). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig, schwer in Ligroin.

1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-indazol $C_{13}H_8O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_3<{CH \atop N(C_6H_4\cdot NO_2)}>N$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Reich, Gaigailian, *B.* **46**, 2383). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 261°. Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform, ziemlich leicht in Aceton, leicht in Nitrobenzol.

1-Benzyl-4-nitro-indazol $C_{14}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<{CH \atop N(CH_2\cdot C_6H_5)}>N$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd-benzylhydrazon durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Reich, Gaigailian, *B.* **46**, 2384). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 97—98°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton, löslich in Petroläther.

1-α-Naphthyl-4-nitro-indazol $C_{17}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<{CH \atop N(C_{10}H_7)}>N$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd-α-naphthylhydrazon durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (Reich, Gaigailian, *B.* **46**, 2384). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 113° bis 114°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in anderen Lösungsmitteln.

1-β-Naphthyl-4-nitro-indazol $C_{17}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<{CH \atop N(C_{10}H_7)}>N$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd-β-naphthylhydrazon durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (Reich, Gaigailian, *B.* **46**, 2384). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 152° bis 153°. Sehr schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther und Nitrobenzol, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig.

4.6-Dinitro-indazol $C_7H_4O_4N_4$, Formel I bezw. II. *B.* Neben 2.4-Dinitro-toluol bei der Einw. von Alkohol auf diazotiertes 4.6-Dinitro-2-amino-toluol (Brand, Eisenmenger, *J. pr.* [2] **87**, 498). — Nadeln (aus Eisessig). F: 203°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

1-Phenyl-4.6-dinitro-indazol $C_{13}H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-phenylhydrazon beim Behandeln mit 1 Mol wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Reich, *Bl.* [4] **21**, 114). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°.

3-Chlor-5.7-dinitro-indazol $C_7H_3O_4N_4Cl$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 5.7-Dinitro-indazolon durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid unter Druck auf 120—140° (Kenner, *Soc.* **105**, 2736). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 179—180°.

2-Phenyl-3-chlor-5.7-dinitro-indazol $C_{13}H_7O_4N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_2<{CCl \atop N}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-5.7-dinitro-indazolon durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 120—140° Kenner, *Soc.* **105**, 2737). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig).

2. ***N.N'-Methenyl-o-phenylendiamin, Benzimidazol*** $C_7H_6N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 131)*. *B.* Neben 1-Oxy-benzimidazol (s. u.) aus 2-Nitro-formanilid durch Reduktion mit Schwefelammonium in alkoh. Lösung (NIEMENTOWSKI, *B.* **43**, 3018). Durch Erhitzen von Benzimidazol-carbonsäure-(2) über den Schmelzpunkt (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3489). — Löslich in verd. Essigsäure (SKRAUP, *A.* **419**, 70). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid (B., P.) oder bei Einw. von Acetylchlorid in Benzol (GERNGROSS, *B.* **46**, 1913; D. R. P. 282491; *C.* **1915** I, 584; *Frdl.* **12**, 788) 1-Acetyl-benzimidazol. Bei Einw. von Benzoylchlorid in Soda-Lösung entstehen N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin und N-Formyl-N.N'-dibenzoyl-o-phenylendiamin (G., *B.* **46**, 1923); dieselben Verbindungen neben wenig 1-Benzoyl-imidazol erhielt WOLFF (*A.* **399**, 302) beim Behandeln von Benzimidazol mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge. — Physiologische Wirkung: AUVERMANN, *Ar. Pth.* **84**, 165. — $Cu(C_7H_5N_2)_2$. Ziegelroter Niederschlag. Löslich in verd. Säuren; beständig gegen siedende Kalilauge (SKRAUP). — Weitere Metallsalze des Benzimidazols: SKRAUP. — Pikrat. Krystalle (aus Wasser). F: 225° bis 226° (SKRAUP).

1-Methyl-benzimidazol $C_8H_8N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_3)}>CH$ *(S. 132)*. *B.* Aus Benzimidazol beim Kochen mit methylschwefelsaurem Kalium in verd. Natronlauge (SKRAUP, *A.* **419**, 72). — F: 66°. Kp_{756}: 286°. — Pikrat. F: 246—247°.

1.3-Dimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Dimethyl-2-oxy-benzimidazolin** $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{N(CH_3)}>CH$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}>CH\cdot OH$ *(S. 132)*. Die Carbinolbase, die in frisch hergestellter wäßriger Lösung neutral reagiert, geht in wäßr. Lösung im Laufe weniger Stunden, in alkoh. Lösung im Laufe mehrerer Wochen in die Ammoniumbase über; die Ammoniumbase verwandelt sich bei Einw. von Alkalien sofort in die Carbinolbase (TINKLER, *Soc.* **101**, 1246). Lösungen der Ammoniumbase fluorescieren. Absorptionsspektrum der Carbinolbase in Alkohol: T. Elektrische Leitfähigkeit der Carbinolbase und der Ammoniumbase in Wasser bei 30°: T. — Jodid. Absorptionsspektrum in Wasser: T.

1-Acetyl-benzimidazol $C_9H_8ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CO\cdot CH_3)}>CH$. *B.* Aus Benzimidazol oder Benzimidazol-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Acetanhydrid (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3490). Beim Behandeln von Benzimidazol mit Acetylchlorid in Benzol (GERNGROSS, *B.* **46**, 1913; D. R. P. 282491; *C.* **1915** I, 584; *Frdl.* **12**, 788). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 113—114° (B., P.; G.). Leicht löslich in kaltem Eisessig und Aceton sowie in heißem Benzol (B., P.). — Bei längerem Kochen mit Wasser sowie beim Erwärmen mit verd. Soda-Lösung oder verd. Mineralsäuren entsteht Benzimidazol (B., P.).

1-Benzoyl-benzimidazol $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CO\cdot C_6H_5)}>CH$ *(S. 133)*. *B.* Aus Benzimidazol durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Pyridin in Äther (GERNGROSS, *B.* **46**, 1912) oder mit Benzoylchlorid in Benzol (G., *B.* **46**, 1912; D. R. P. 282491; *C.* **1915** I, 584; *Frdl.* **12**, 788). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzimidazol mit Benzoylchlorid in Natronlauge (WOLFF, *A.* **399**, 302). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von N-Formyl-N.N'-dibenzoyl-o-phenylendiamin auf 180—200° (W.). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 93—94° (G.). — Liefert bei längerem Kochen mit Alkohol Benzimidazol (G., *B.* **46**, 1912). Ziemlich beständig gegen Soda-Lösung (G., *B.* **46**, 1913). Über das bei der Zersetzung durch Kalilauge von BAMBERGER, BERLÉ (*A.* **273**, 362) beobachtete Produkt vom Schmelzpunkt 134—135° vgl. G., *B.* **46**, 1912. Bei Einw. von 1 Mol Benzoylchlorid und 0,5 Mol Wasser in Äther + Benzol entsteht 1.3-Dibenzoyl-2-oxy-benzimidazolin (Syst. No. 3508) (G., *B.* **46**, 1919). — $C_{14}H_{10}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei ca. 119° und schmilzt bei ca. 195—200° (G., *B.* **46**, 1918). Sehr leicht löslich in Methanol, löslich in Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Äther. Wird durch Wasser zersetzt. — Benzoat $C_{14}H_{10}ON_2 + C_7H_6O_2$. Prismen. F: 100° (G., *B.* **46**, 1913).

1-Oxy-benzimidazol bezw. **Benzimidazol-3-oxyd** bezw. **Benzimidazol-2.3-oxyd** $C_7H_6ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(OH)}{N}>CH$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(:O)}{NH}>CH$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>\overset{O}{CH}$ (O verbrückt N und CH). *B.* Aus 2-Nitro-formanilid durch Behandeln mit Schwefelammonium in alkoh. Lösung, neben Benzimidazol (NIEMENTOWSKI, *B.* **43**, 3018). — Nadeln (aus Wasser). F: 210°; zersetzt sich bei 212°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in Aceton, unlöslich in Benzol und Äther. Löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Säuren. — Liefert bei der Einw. von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung Benzimidazol; dieses entsteht auch bei der Reduktion mit Ferrosulfat in wäßr. Ammoniak. Beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 230° bildet sich Benzimidazolon; dieses entsteht als Hauptprodukt auch

beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180—200°, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd, beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr sowie bei Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine rötlichgelbe Färbung. — $C_7H_6ON_2$ + HCl. Nadeln. Schmilzt unscharf bei 200—214° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_6ON_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 172°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. — $2C_7H_6ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2{,}5H_2O$. Orangegelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 220°.

1-Anilino-benzimidazol $C_{13}H_{11}N_3 = C_6H_4{<}^{N}_{N(NH\cdot C_6H_5)}{>}CH$. Zur Konstitution vgl. O. Fischer, *J. pr.* [2] **104** [1922], 104. — *B.* Aus o-Amino-azobenzol durch Behandeln mit Formaldehyd in Eisessig + wenig Salzsäure (D: 1,19) (Witt, *B.* **46**, 2559). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton und Aldehyd). Zersetzt sich bei ca. 210°.

2-Chlor-5 (bezw. 6)-nitro-benzimidazol $C_7H_4O_2N_3Cl$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 5-Nitro-benzimidazolon durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150° (Kym, Ratner, *B.* **45**, 3253). — Gelbliches Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 222—223°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in heißem Wasser, ziemlich schwer in Natronlauge mit grünlichgelber Farbe. — Liefert bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure das Ausgangsprodukt zurück.

I. $O_2N\cdot C_6H_3{<}^{N}_{NH}{>}CCl$ II. $O_2N\cdot C_6H_3{<}^{NH}_{N}{>}CCl$

2. Stammkerne $C_8H_8N_2$.

1. *Stammkern* $C_8H_8N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{—}CH_2 \\ \| \quad\; | \\ N\text{—}NH \end{matrix}$.

Verbindung $C_{14}H_{12}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{—}CH_2 \\ \| \quad\; | \\ N\text{—}N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ („1.3-Diphenyl-Δ^2-diazen-(1.2)“). Diese Formulierung ist von Bodforss (*B.* **52**, 1762, 1767) für eine Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$ vom Schmelzpunkt 137° (aus ω-Brom-acetophenon und Phenylhydrazin) in Betracht gezogen worden, die nach Busch, Dietz, *B.* **47**, 3279; Busch, Priv.-Mitt. als α-Benzolazo-styrol(?) (*Hptw. Bd. XVI, S. 77*; Ergw. Bd. XV/XVI, S. 230) abgehandelt ist.

2. ***3.4-Dihydro-chinazolin*** $C_8H_8N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4{<}^{CH_2\text{—}NH}_{N=CH}{>}$

3-Phenyl-3.4-dihydro-chinazolin, Orexin $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4{<}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_5}_{N=CH}$ *(S. 137).* Orexin und salzsaures Orexin sind triboluminescent (van Eck, *C.* **1911** II, 343).

3. ***3-Methyl-indazol*** $C_8H_8N_2 = C_6H_4{<}^{C(CH_3)}_{NH}{>}N$ bezw. $C_6H_4{<}^{C(CH_3)}_{N}{>}NH$ *(S. 141).* — Pikrat. F: 198,5—199,5° (v. Auwers, *B.* **52**, 1338).

1-Äthyl-3-methyl-indazol $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4{<}^{C(CH_3)}_{N(C_2H_5)}{>}N$ *(S. 142). B.* Aus 3-Methyl-indazol durch Kochen mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung, neben 2-Äthyl-3-methyl-indazol (v. Auwers, *B.* **52**, 1338). — F: 29—30°. Kp: 245—246°. — Pikrat. Grünlichgelbe Blättchen und Nadeln. F: 192—194°. Löslich in heißem Alkohol.

2-Äthyl-3-methyl-indazol $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4{<}^{C(CH_3)}_{N}{>}N\cdot C_2H_5$ *(S. 142). B.* Aus 3-Methyl-indazol durch Kochen mit Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung, neben 1-Äthyl-3-methyl-indazol (v. Auwers, *B.* **52**, 1339). — Farbloses Öl. Kp: 284—285°. — Pikrat. Goldgelbe Blättchen (aus Äther), Prismen (aus Alkohol). F: 212—213°.

1-Phenyl-6-nitro-3-methyl-indazol $C_{14}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-acetophenon-phenylhydrazon beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischem Alkali (Reich, Nicolaeva, *Helv.* **2**, 87; *Bl.* [4] **25**, 191). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 139—140°.

$O_2N\cdot C_6H_3{<}^{C(CH_3)}_{N(C_6H_5)}{>}N$

4. ***N.N'-Äthenyl-o-phenylendiamin, 2-Methyl-benzimidazol*** $C_8H_8N_2 = C_6H_4{<}^{N}_{NH}{>}C\cdot CH_3$ *(S. 145). B.* Aus o-Phenylendiamin durch Kochen mit Acetanhydrid (Waljaschko, Boltina, Ж. **46**, 1782, 1783; *C.* **1915** II, 397). Aus 1-Oxy-2-methyl-benzimid-

azol (s. u.) bei der Einw. von Permanganat in schwefelsaurer oder von Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung (NIEMENTOWSKI, *B.* **43**, 3025). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: W., B. — Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge 1-Benzoyl-2-methyl-benzimidazol, N-Acetyl-N.N'-dibenzoyl-o-phenylendiamin und geringe Mengen N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin (WOLFF, *A.* **399**, 303). — Physiologisches Verhalten: AUVERMANN, *Ar. Pth.* **84**, 167.

1-Phenyl-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4<{N \atop N(C_6H_5)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Acetamino-diphenylamin beim Behandeln mit siedender alkoholischer Natronlauge oder mit kalter Salzsäure (WOLFF, *A.* **394**, 65). — Prismen (aus Ligroin). F: 72—73°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge bei 50—60° N-Phenyl-N-acetyl-N'-benzoyl-o-phenylendiamin und 1 Phenyl-2-[β-benzoyloxy-β-phenyl-vinyl]-benzimidazol (?; Syst. No. 3514) (W., *A.* **399**, 306). — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl + 2H_2O$. Prismen (aus Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (W., *A.* **394**, 66).

1-α-Anthrachinonyl-2-methyl-benzimidazol $C_{22}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<{N \atop N(C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_4)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus N-[Anthrachinonyl-(1)]-o-phenylendiamin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 442) durch Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Kaliumacetat (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 333). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 237°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen blaugrün.

1-Acetyl-2-methyl-benzimidazol $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_4<{N \atop N(CO\cdot CH_3)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Acetanhydrid (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3491). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 85—86°. Schwer löslich in warmem Äther, leicht in kaltem Chloroform. — Wird durch siedendes Wasser verseift.

1-Benzoyl-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<{N \atop N(CO\cdot C_6H_5)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-benzimidazol durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (WOLFF, *A.* **399**, 303). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser. — Wird durch Natronlauge oder Salzsäure leicht gespalten. Liefert bei der Benzoylierung N-Acetyl-N.N'-dibenzoyl-o-phenylendiamin.

1-Carboxymethyl-2-methyl-benzimidazol, [2-Methyl-benzimidazyl-(1)]-essigsäure $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<{N \atop N(CH_2\cdot CO_2H)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit neutralisierter Chloressigsäure in wäßr. Lösung (REISSERT, *B.* **47**, 677). — F: 263—264°.

1-Oxy-2-methyl-benzimidazol bezw. **2-Methyl-benzimidazol-3-oxyd** bezw. **2-Methyl-benzimidazol-2.3-oxyd** $C_8H_8ON_2$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Aus 2-Nitroacetanilid bei der Einw. von alkoh. Schwefelammonium-Lösung (NIEMENTOWSKI, *B.* **43**, 3024).

I. $C_6H_4<{N(OH) \atop N}>C\cdot CH_3$ II. $C_6H_4<{N(:O) \atop NH}>C\cdot CH_3$ III. $C_6H_4<{N \atop NH}>C\cdot CH_3$ (mit O-Brücke zwischen N und C)

— Nadeln oder Täfelchen (aus Wasser). F: 251° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Säuren, Alkalien und Ammoniak. — Bei der Einw. von Permanganat in schwefelsaurer oder von Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung entsteht 2-Methyl-benzimidazol. — $C_8H_8ON_2 + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln oder Tafeln. F: 174°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_8ON_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Säulen. F: 175° (Zers.). — $2C_8H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Säulen. F: 245°.

1-Acetyl-4.5.6.7-tetrabrom-2-methyl-benzimidazol $C_{10}H_6ON_2Br_4 = C_6Br_4<{N \atop N(CO\cdot CH_3)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Diacetyl-3.4.5.6-tetrabrom-phenylendiamin-(1.2) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder verd. Natronlauge oder beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr (JACKSON, BEGGS, *Am. Soc.* **36**, 687). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 265—266° (unkorr.). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

4 (bezw. 7)-Nitro-2-methyl-benzimidazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 3-Nitro-phenylendiamin-(1.2) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 164). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 217°.

5(bezw.6)-Nitro-2-methyl-benzimidazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel III bezw. IV *(S. 149)*. *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitro-phenylendiamin-(1.2) mit Acetanhydrid und nachfolgendes Kochen mit 20%iger Schwefelsäure (KYM, JURKOWSKI, *B.* **49**, 2689). — F: 219—220° (K., RATNER, *B.* **45**, 3245). — Gibt beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure 5.6-Dinitro-2-methyl-benzimidazol (K., R.). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 200—210° 5(bezw. 6)-Nitro-2-styryl-benzimidazol; kondensiert sich analog mit anderen Aldehyden und Ketonen; bei der Kondensation mit Phenanthrenchinon in siedendem Acetanhydrid entsteht eine bei 256—258° schmelzende grüne Verbindung (K., J.; K., D. R. P. 288190; *C.* **1915** II, 1268; *Frdl.* **12**, 138). — Hydrochlorid. Leicht löslich in Salzsäure (K., R.).

1-[3-Nitro-phenyl]-5-nitro-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.3'-Dinitro-2-amino-diphenylamin beim Behandeln mit heißem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (KYM, RINGER, *B.* **48**, 1682). Aus 4.3'-Dinitro-2-acetamino-diphenylamin beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (K., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 226—227°. Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig. Leicht löslich in kalter verdünnter Salzsäure; unlöslich in Alkalilauge.

5.6 - Dinitro - 2 - methyl - benzimidazol $C_8H_6O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5(bezw. 6)-Nitro-2-methyl-benzimidazol mit Salpeterschwefelsäure (KYM, RATNER, *B.* **45**, 3245). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 223°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in sehr verd. Salzsäure; löslich in konz. Ammoniak oder verd. Natronlauge mit gelblicher Farbe. — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr schwer löslich in Salzsäure.

5 (bezw. 6)-Chlor-4.6 (bezw. 5.7)-dinitro-2-methyl-benzimidazol $C_8H_5O_4N_4Cl$, Formel V bezw. VI. *B.* Aus 5(bezw. 6)-Chlor-2-methyl-benzimidazol durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Kaliumnitrat auf dem Wasserbad (MARON, D. R. P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 134). — F: 220° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in heißem Wasser. Löslich in Alkalien.

5. ***4 (bezw. 7) - Methyl - benzimidazol*** $C_8H_8N_2$, Formel VII bezw. VIII *(S. 150)*. *B.* Beim Kochen von 2.3-Diamino-toluol mit Ameisensäure (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1081). — Tafeln (aus Wasser). F: 145°. Ist im Vakuum destillierbar. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — $C_8H_8N_2+HCl$. Schmilzt nicht bis 300°.

6(bezw. 5)-Nitro-4(bezw. 7)-methyl-benzimidazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel IX bezw. X. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-2.3-diamino-toluol mit Ameisensäure (KYM, RINGER, *B.* **48**, 1676). — Nadeln (aus Wasser). F: 199—200°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure; löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe.

6. ***5(bezw. 6) - Methyl - benzimidazol*** $C_8H_8N_2$, Formel XI bezw. XII *(S. 151)*. *B.* Aus 5(bezw. 6)-Cyanmethyl-benzimidazol durch Kochen mit Natrium und Alkohol (BLOCH, *C.* **1919** III, 609).

4.6(bezw. 5.7)-Dinitro-5(bezw. 6)-methyl-benzimidazol $C_8H_6O_4N_4$, Formel XIII bezw. XIV. *B.* Aus 5(bezw. 6)-Methyl-benzimidazol durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Kaliumnitrat auf dem Wasserbad (MARON, D. R. P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 133). — F: 177—178°. Löslich in warmem Benzol und Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in Alkalilaugen und Säuren.

7. ***2 - Methyl - [pyrrolo - 2'.3' : 3.4 - pyridin], Apoharmin*** $C_8H_8N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 152*). *B.* Aus Harminsäure durch Erhitzen unter vermindertem Druck auf ca. 330° (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 705; *A. ch.* [10] **7** [1927], 193). — {Liefert mit Jodwasserstoffsäure ... Dihydroapoharmin (F., *B.* **22**, 641)} und wenig Tetrahydroapoharmin (H., *C. r.* **155**, 284; *A. ch.* [10] **7**, 216, 219). Gibt mit Brom in Eisessig Bromapoharmin-hydrobromid, mit Jod-Kaliumjodid-Lösung und Kalilauge Jodapoharmin, mit kalter konzentrierter Schwefelsäure Apoharmin-sulfonsäure-(x) (s. u.) (H., *C. r.* **154**, 216, 705; *A. ch.* [10] **7**, 194). — Physiologisches Verhalten: FLURY, *Ar. Pth.* **64**, 107.

CH N CH NH CH_3

Apoharmin-sulfonsäure-(x) $C_8H_8O_3N_2S = C_8H_7N_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus Apoharmin bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 705; *A. ch.* [10] **7** [1927], 198). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 280°. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure wird Schwefelsäure abgespalten.

N-Methyl-apoharmin $C_9H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 153*). Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 64°, wasserfrei bei 183° (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 1521; *A. ch.* [10] **7** [1927], 204). Ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, Methanol und Alkohol. — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig N-Methyl-bromapoharmin-hydrobromid, bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung und Kalilauge N-Methyl-jodapoharmin (H., *C. r.* **154**, 216; *A. ch.* [10] **7**, 206). — $C_9H_{10}N_2 + HI$. Löslich in der Hitze in Wasser und Methanol (H., *A. ch.* [10] **7**, 204). — $2C_9H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Krystalle.

CH N CH $N(CH_3)$ CH_3

Hydroxymethylat des N-Methyl-apoharmins $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot NC_7H_4(CH_3)N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-apoharmin durch Kochen mit Methyljodid in Methanol; man erhält die Base aus dem Jodid durch Behandeln mit Silberoxyd (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 1521; *A. ch.* [10] **7** [1927], 209). — Die wäßr. Lösung fluoresciert intensiv blau. — Geht bei der Destillation im Vakuum in „Trimethyldiapoharmin" (s. u.) über. — Jodid $C_{10}H_{13}N_2\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Methanol, Alkohol und Wasser. Beständig gegen Kalilauge.

„Trimethyldiapoharmin" $C_{19}H_{22}N_4$. *B.* Aus dem Hydroxymethylat des N-Methyl-apoharmins durch Vakuumdestillation (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 1522; *A. ch.* [10] **7** [1927], 210). — Tafeln (aus Äther). F: 74,5°. Leicht löslich in Alkohol. — Geht bei der Einw. von Wasser in ein in Wasser unlösliches Öl über. Spaltet bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure 2 Methylgruppen ab. — $C_{19}H_{22}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Bis-jodmethylat $C_{21}H_{28}N_4I_2$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol.

Bromapoharmin $C_8H_7N_2Br = HNC_7H_3Br(CH_3)N$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Apoharmin und Brom in Eisessig (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 216; *A. ch.* [10] **7** [1927], 194). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_8H_7N_2Br + HBr$. Nadeln (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in kaltem Eisessig.

N-Methyl-bromapoharmin $C_9H_9N_2Br = CH_3\cdot NC_7H_3Br(CH_3)N$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus N-Methyl-apoharmin und Brom in Eisessig (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 216; *A. ch.* [10] **7** [1927], 206). — Nadeln. F: 196°. Löslich in siedendem Wasser. — $C_9H_9N_2Br + HBr$. Nadeln (aus Wasser oder Essigsäure). Ziemlich schwer löslich in der Kälte, leicht in der Wärme in Wasser und Eisessig.

Jodapoharmin $C_8H_7N_2I = HNC_7H_3I(CH_3)N$. *B.* Aus Apoharmin bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung in Kalilauge (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 705; *A. ch.* [10] **7** [1927], 195). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure Apoharmin. — $C_8H_7N_2I + HNO_3 + H_2O$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser. — $2C_8H_7N_2I + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag.

N-Methyl-jodapoharmin $C_9H_9N_2I = CH_3\cdot NC_7H_3I(CH_3)N$. *B.* Aus N-Methyl-apoharmin bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung und Kalilauge (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 1521; *A. ch.* [10] **7** [1927], 207). Das Hydrojodid entsteht aus Jodapoharmin beim Behandeln mit Methyljodid in wenig Methanol (H., *C. r.* **154**, 705; *A. ch.* [10] **7**, 197). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — $C_9H_9N_2I + HCl + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser. — $C_9H_9N_2I + HI$. Schwer löslich in Methanol und Wasser. — $2C_9H_9N_2I + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle.

3. Stammkerne $C_9H_{10}N_2$.

1. *5-Phenyl-Δ²-pyrazolin* $C_9H_{10}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C—CH\cdot C_6H_5 \\ HC{:}N\cdot NH \end{matrix}$ *(S. 153)*. *B.* Durch Kochen von Zimtaldehyd mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (KISHNER, Ж. 45, 950; *C.* 1913 II, 2129). — Kp_{761}: 268—271°; Kp_{27}: 161—162°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in Gegenwart von platiniertem Ton Phenylcyclopropan.

2. *4-Phenyl-Δ²-pyrazolin* $C_9H_{10}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—CH \\ H_2C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ *(S. 154)*. *B.* Beim Erwärmen von Styrol mit Diazomethan in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 40 I, 119).

3. *3.6-Dimethyl-1.4-dihydro-{[cyclopentadieno-(3′.5′)]-1′.2′:4.5-pyridazin}* $C_9H_{10}N_2$, Formel I.

4′-Nitro-3.6-dimethyl-1.4-dihydro-{[cyclopentadieno-(3′.5′)]-1′.2′:4.5-pyridazin} $C_9H_9O_2N_3$, Formel II. *B.* Aus 4-Nitro-1.2-diacetyl-cyclopentadien-(2.5) durch Erhitzen

I. $HC\langle\begin{matrix} CH—C{=}C(CH_3)\diagdown NH \\ CH{=}C\diagdown C(CH_3){=}N \end{matrix}$ II. $O_2N\cdot C\langle\begin{matrix} CH—C{=}C(CH_3)\diagdown NH \\ CH{=}C\diagdown C(CH_3){=}N \end{matrix}$

mit Hydrazin in wäßr. Lösung (HALE, *Am. Soc.* 38, 2540). — Rote Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 240—245°. Leicht löslich in Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Chloroform, Äther und Wasser, unlöslich in Ligroin. Löslich in Natronlauge. — Die Kaliumverbindung liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Hitze 3.6-Dimethyl-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5).

1-Phenyl-4′-nitro-3.6-dimethyl-1.4-dihydro-{[cyclopentadieno-(3′.5′)]-1′.2′:4.5-pyridazin} $C_{15}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-1.2-diacetyl-cyclopentadien-(2.5) durch Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (HALE, *Am. Soc.* 34, 1587; 38, 2542). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Wasser, unlöslich in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in siedendem wäßrigem Aceton 1-Phenyl-4-oxo-3.6-dimethyl-1.4-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(5).

$O_2N\cdot C\langle\begin{matrix} CH—C{=}C(CH_3)\diagdown N\cdot C_6H_5 \\ CH{=}C\diagdown C(CH_3){=}N \end{matrix}$

4. *2-Äthyl-benzimidazol* $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}>C\cdot C_2H_5$.

1-Phenyl-2-äthyl-benzimidazol $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}>C\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N′-propionyl-o-phenylendiamin bei der Einw. von verd. Salzsäure (WOLFF, *A.* 399, 304). — Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 45°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich. — Liefert beim Erwärmen mit Benzoylchlorid und Natronlauge auf 50° N-Phenyl-N-propionyl-N′-benzoyl-o-phenylendiamin. — $C_{15}H_{14}N_2 + HCl + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

1-Benzoyl-2-äthyl-benzimidazol $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N\\N(CO\cdot C_6H_5)\end{matrix}>C\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthyl-benzimidazol durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (WOLFF, *A.* 399, 304). — Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 89°. — Wird durch Natronlauge oder Salzsäure leicht verseift.

5. *2.4 (bezw. 2.7)-Dimethyl-benzimidazol* $C_9H_{10}N_2$, Formel III bezw. IV.

6 (bezw. 5)-Nitro-2.4 (bezw. 2.7)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_9O_2N_3$, Formel V bezw. VI. *B.* Aus 5-Nitro-2.3-diamino-toluol beim Kochen mit Eisessig (KYM, RINGER, *B.* 48, 1675). Aus 5-Nitro-2.3-bis-acetamino-toluol beim Erwärmen mit verd. Salzsäure (K., R.). — Krystalle (aus Wasser). F: 186°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol. Leicht löslich in verd. Salzsäure; löslich in kalter verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe.

III. (CH₃ am Benzolring) $\langle\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\rangle C\cdot CH_3$ IV. (CH₃ am Benzolring) $\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\rangle C\cdot CH_3$ V. $O_2N\cdot$ (CH₃ am Benzolring) $\langle\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\rangle C\cdot CH_3$ VI. $O_2N\cdot$ (CH₃ am Benzolring) $\langle\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\rangle C\cdot CH_3$

6. ***2.5 (bezw. 2.6) - Dimethyl - benzimidazol*** $C_9H_{10}N_2$, Formel I bezw. II *(S. 159)*. *B.* Aus 3-Amino-4-acetamino-toluol bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 200—210° (MARON, SALZBERG, *B.* **44**, 3002). Aus 2-Methyl-5(bezw. 6)-cyanmethyl-benzimidazol durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol (BLOCH, *C.* **1919** III, 609). — Liefert beim Erwärmen mit Alkalinitrat und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4.6(bezw. 5.7)-Dinitro-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol (MARON, D. R. P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 133).

1 - Butyl - 2.5 - dimethyl - benzimidazol $C_{13}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-[butyl-acetyl-amino]-toluol durch Erhitzen auf 200° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **115**, 178). Aus 3 - Nitro - 4 - [butyl - acetyl - amino] - toluol durch Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure + Salzsäure (R., H.). — Gelbliches Öl. Kp: 335—338°. Löslich in Alkohol und Äther. Färbt sich an feuchter Luft dunkel. — Pikrat $C_{13}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Aceton). F: 209°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser.

6(bezw. 5)-Nitro-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl - benzimidazol $C_9H_9O_2N_3$, Formel III bezw. IV *(S. 164)*. Zur Bildung aus 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol bei der Einw. von Salpetersäure vgl. MARON, SALZBERG, *B.* **44**, 3002.

4.6 (bezw. 5.7)-Dinitro-2.5 (bezw. 2.6) - dimethyl - benzimidazol $C_9H_8O_4N_4$, Formel V bezw. VI *(vgl. S. 165)*. *B.* Aus 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Kaliumnitrat oder Natriumnitrat auf dem Wasserbad (MARON, D. R. P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 133). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 204—205°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. Löslich in Mineralsäuren und Alkalilaugen.

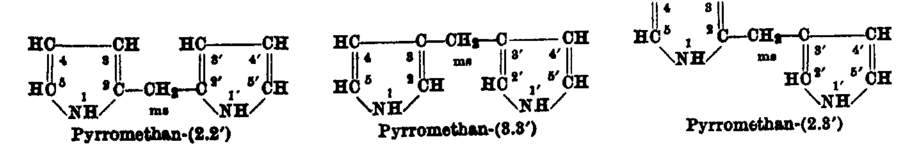
7. ***4.7-Dimethyl-benzimidazol*** $C_9H_{10}N_2$, Formel VII.

5(bezw. 6)-Nitro-4.7-dimethyl-benzimidazol $C_9H_9O_2N_3$, Formel VIII bezw. IX. *B.* Aus 5-Nitro-2.3-diamino-p-xylol durch Kochen mit Ameisensäure (FRIES, NOLL, *A.* **389**, 375). — Gelbliche Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 221°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Farblos löslich in starken Säuren; in starken Basen mit gelber Farbe löslich.

8. ***3-[Δ²-Pyrrolinyl-(2)]-pyridin, 2-β-Pyridyl-Δ²-pyrrolin*** $C_9H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel.

3-[1-Methyl-Δ²-pyrrolinyl-(2)]-pyridin, 1 - Methyl - 2 - β - pyridyl-Δ²-pyrrolin $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot NC_4H_5 \cdot C_5H_4N$. Diese Konstitution kommt nach NOGA (*C.* **1915** I, 434) vielleicht dem Isonicotein (s. 4. Hauptabt.) zu.

9. ***Dipyrrylmethane, Pyrromethane*** $C_9H_{10}N_2$. Für die hierhergehörigen Strukturisomeren wurde zwischen HANS FISCHER und der Beilstein - Redaktion die folgende Nomenklatur und Bezifferung vereinbart:



4. Stammkerne $C_{10}H_{12}N_2$.

1. ***N.N'-Benzenyl-trimethylendiamin, 2-Phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin*** $C_{10}H_{12}N_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2—N\\CH_2\cdot NH\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ *(S. 167)*. *B.* Aus Benzamidin durch 3-tägiges Kochen mit Trimethylenbromid in Alkohol (BRANCH, TITHERLEY, *Soc.* **101**, 2348). — F: 72—78°. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Ammoniak auf 80° N-Benzoyl-trimethylendiamin. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhält man N.N.N'-Tribenzoyl-trimethylendiamin. — Saures Oxalat. Krystalle. F: 180°. Leicht löslich in Wasser, mäßig in Alkohol. — Oxalat. Krystalle. F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser.

2. ***3-Methyl-5-phenyl-Δ²-pyrazolin*** $C_{10}H_{12}N_2 = \begin{matrix}H_2C——C\cdot CH_3\\C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot N\end{matrix}$. *B.* Aus Benzalaceton und Hydrazinhydrat in Alkohol (KISHNER, Ж. **44**, 861; *C.* **1912** II, 1925). — Kp_{32}: 180°. D_0^{20}: 1,0669. n_D: 1,5956. — Gibt beim Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd in Gegenwart von platiniertem Ton 1-Methyl-2-phenyl-cyclopropan. — $C_{10}H_{12}N_2 + HCl$. Tafeln (aus Wasser).

3-Methyl-1.5-diphenyl-Δ²-pyrazolin $C_{16}H_{16}N_2 = \begin{matrix}H_2C——C\cdot CH_3\\C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$ *(S. 168)*. *B.* Aus 3-Phenoxymethyl-1.5-diphenyl-pyrazol bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 172).

3. ***1.4.1'.4'-Tetrahydro-dipyridyl-(4.4')*** $C_{10}H_{12}N_2 = HN<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>CH\cdot HC<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>NH$.

1.1'-Dibenzyl-1.4.1'.4'-tetrahydro-dipyridyl-(4.4') $C_{24}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>CH\cdot HC<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 170)*. Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub Toluol, Benzaldehyd und Dipyridyl-(4.4') (EMMERT, *B.* **52**, 1352).

5. Stammkerne $C_{11}H_{14}N_2$.

1. ***4.5-Dimethyl-2-phenyl-Δ³-imidazolin*** $C_{11}H_{14}N_2 = \begin{matrix}CH_3\cdot C{=}N\\CH_3\cdot HC\cdot NH\end{matrix}>CH\cdot C_6H_5$. Konstitution nach DIELS, Priv.-Mitt. — *B.* Aus 1.5-Dioxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-Δ³-imidazolin durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbad (DIELS, *B.* **51**, 973). — Nadeln (aus Benzol). F: 242°. Sublimierbar. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser. Unlöslich in Alkalilaugen. Bildet mit Säuren Salze.

1-Acetoxy-5-chlor-4.5-dimethyl-2-phenyl-Δ³-imidazolin $C_{13}H_{15}O_2N_2Cl = \begin{matrix}CH_3\cdot C{=\!=\!=}N\\CH_3\cdot ClC\cdot N(O\cdot CO\cdot CH_3)\end{matrix}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazol (S. 46) bei der Einw. von Acetylchlorid (DIELS, SALOMON, *B.* **52**, 48). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 148°.

1-Benzoyloxy-5-chlor-4.5-dimethyl-2-phenyl-Δ³-imidazolin $C_{18}H_{17}O_2N_2Cl = \begin{matrix}CH_3\cdot C{=\!=\!=}N\\CH_3\cdot ClC\cdot N(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazol (S. 46) bei der Einw. von Benzoylchlorid (DIELS, SALOMON, *B.* **52**, 49). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 162°.

2. ***2.4.5.7 (bezw. 2.4.6.7)-Tetramethyl-benzimidazol*** $C_{11}H_{14}N_2$, Formel I bezw. II *(S. 171)*. Nadeln. F: 232° (korr.) (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 571). — Kondensiert sich bei 180° mit Benzaldehyd zu 4.5.7(bezw. 4.6.7)-Trimethyl-2-styryl-benzimidazol, mit Phthalsäureanhydrid zu 4.5.7(bezw. 4.6.7)-Trimethyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-benzimidazol.

I. [Strukturformel: CH_3, $CH_3\cdot$, N, NH, $C\cdot CH_3$, CH_3] II. [Strukturformel: CH_3, $CH_3\cdot$, NH, N, $C\cdot CH_3$, CH_3]

2.3.4.5.7 (bezw. 2.3.4.6.7) - Pentamethyl - benzimidazoliumhydroxyd $C_{12}H_{18}ON_2$ = $(CH_3)_3C_6H{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{NH}{>}C\cdot CH_3$. — Jodid $C_{12}H_{17}N_2\cdot I$. *B.* Aus 2.4.5.7(bezw. 2.4.6.7)-Tetramethyl-benzimidazol durch Kochen mit Methyljodid in Benzol (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 571). Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Färbt sich oberhalb 330° dunkel, schmilzt nicht bis 350°. Unlöslich in Äther.

1.2.3.4.5.7 - Hexamethyl - benzimidazoliumhydroxyd $C_{13}H_{20}ON_2$ = $(CH_3)_3C_6H{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{N(CH_3)}{>}C\cdot CH_3$. — Jodid $C_{13}H_{19}N_2\cdot I$. *B.* Aus 2.4.5.7(bezw. 2.4.6.7)-Tetramethyl-benzimidazol durch Kochen mit Natrium und Methyljodid in Xylol (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 571). Strohgelbe Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 274—275° (korr.). Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Pyridin, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

6. 4.5.7 (bezw. 4.6.7) - Trimethyl-2-äthyl-benzimidazol

$C_{12}H_{16}N_2$, Formel I bezw. II.

I. CH_3, $CH_3\cdot$, N, $C\cdot C_2H_5$, NH, CH_3 II. CH_3, $CH_3\cdot$, NH, $C\cdot C_2H_5$, N, CH_3

B. Durch Reduktion von 6-Nitro-5-propionylamino-1.2.4-trimethyl-benzol mit Zinn und konz. Salzsäure (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 573). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 197° (korr.). Löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin. — $C_{12}H_{16}N_2 + HCl$. F: 318—320° (korr.; Zers.). Löslich in Alkohol, Pyridin und Wasser, unlöslich in Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol. — $2C_{12}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliches Pulver. Zersetzt sich bei 245—246° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser.

3.4.5.7 (bezw. 3.4.6.7)-Tetramethyl-2-äthyl-benzimidazoliumhydroxyd $C_{13}H_{20}ON_2$ = $(CH_3)_3C_6H{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{NH}{>}C\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{13}H_{19}N_2\cdot I$. *B.* Aus 4.5.7(bezw. 4.6.7)-Trimethyl-2-äthyl-benzimidazol durch Kochen mit Methyljodid in Benzol (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 574). Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 345—346° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol.

7. Bis-[2.4-dimethyl-pyrryl-(3)]-methan, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-pyrromethan-(3.3')[1]

$C_{13}H_{18}N_2$ =

$$\begin{array}{ccccc} CH_3\cdot C & \text{——} C & \text{—} CH_2 \text{—} & C \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & \| & & \| & \| \\ HC\cdot NH\cdot & C\cdot CH_3 & & CH_3\cdot C & \cdot NH\cdot CH \end{array}$$

. *B.* Durch Erhitzen von Bis-[2.4-dimethyl-5-acetyl-pyrryl-(3)]-methan mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Eisessig auf 100° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **83**, 58). — Lachsfarbene Prismen (aus Alkohol). F: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwer in Petroläther. Absorptionsspektrum: F., B. — Ziemlich empfindlich gegen Luft und Licht. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoff und Eisessig 2.3.4-Trimethyl-pyrrol. Liefert mit p-Diazobenzolsulfonsäure einen Azofarbstoff. Die bräunliche Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Eisenchlorid grün. Nach Zusatz von Zinkacetat zu der alkoh. Lösung tritt grüne Fluorescenz auf. — Pikrat $C_{13}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbbraune Nadeln (aus Essigester). F: 125—126°.

8. Bis-[4.5-dimethyl-3-äthyl-pyrryl-(2)]-methan, 4.5.4'.5'-Tetramethyl-3.3'-diäthyl-pyrromethan-(2.2')[1]

$C_{17}H_{26}N_2$ =

$$\begin{array}{ccccc} CH_3\cdot C & \text{——} C\cdot C_2H_5 & & C_2H_5\cdot C \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & \| & & \| & \| \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot & C \text{——} & CH_2 & \text{——} C\cdot NH\cdot & C\cdot CH_3 \end{array}$$

.

Bis - [4.5 - dimethyl - 3 - äthyl - pyrryl - (2)] - chlormethan, ms-Chlor-4.5.4'.5'-tetramethyl-3.3'-diäthyl-pyrromethan-(2.2') $C_{17}H_{25}N_2Cl$ = $\left[\begin{array}{cc} CH_3\cdot C \text{——} & C\cdot C_2H_5 \\ \| & \| \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot & C \text{——} \end{array}\right]_2 CHCl$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol durch Erwärmen mit Chloroform und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PILOTY, STOCK, DORMANN, *B.* **47**, 403). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sublimiert fast unzersetzt, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Äther und Petroläther, sehr schwer in Wasser.

---

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 41.

G. Stammkerne $C_nH_{2n-10}N_2$.

1. Benzopyrimidin, Chinazolin $C_8H_6N_2$, Formel I.

I. (Chinazolin-Ring mit N, N) II. (Chinazolin-Ring mit Cl, N, N, Cl)

2.4-Dichlor-chinazolin $C_8H_4N_2Cl_2$, Formel II *(S. 176)*. F: 119,5° (korr.) (BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* **41**, 2061).

2. Stammkerne $C_9H_8N_2$.

1. ***3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazol*** $C_9H_8N_2$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ HC\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{==}C\cdot C_6H_5\\ HC{:}N\cdot NH\end{array}$.

5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazol $C_9H_7N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ ClC\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{==}C\cdot C_6H_5\\ ClC{:}N\cdot NH\end{array}$ *(S. 179)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Base und des Hydrochlorids in Alkohol: ROSANOW, Ж. **48**, 1228; *C.* **1923** III, 1080.

1-o-Tolyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol $C_{16}H_{13}N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 150° (MICHAELIS, *A.* **373**, 176). — Krystalle. F: 46°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-phenyl-pyrazol.

[5(oder 3)-Chlor-3(oder 5)-phenyl-pyrazolyl-(1)]-essigsäure $C_{11}H_9O_2N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ ClC\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot N\end{array}$ oder $\begin{array}{l}HC\text{==}C\cdot C_6H_5\\ ClC{:}N\cdot N\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Aus 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazol durch Erhitzen mit Chloressigester und Natriumäthylat-Lösung (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **43**, 2120). — Nadeln (aus Wasser). F: 166°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Gibt mit Brom in Eisessig [5(oder 3)-Chlor-4-brom-3(oder 5)-phenyl-pyrazolyl-(1)]-essigsäure. — $NaC_{11}H_8O_2N_2Cl + 4^1/_2H_2O$. Blättchen. — $Ba(C_{11}H_8O_2N_2Cl)_2 + 7H_2O$. Prismen.

1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-phenyl-pyrazol $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol durch Oxydation mit Chromschwefelsäure (MICHAELIS, *A.* **373**, 177). — Prismen mit 1 H_2O (aus verd. Essigsäure). F: 239° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4554) über.

(Formel: Benzolring mit CO·O, N, C=CH, N=C·C₆H₅)

[5(oder 3)-Chlor-4-brom-3(oder 5)-phenyl-pyrazolyl-(1)]-essigsäure $C_{11}H_8O_2N_2ClBr$ = $\begin{array}{l}BrC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ ClC\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot N\end{array}$ oder $\begin{array}{l}BrC\text{==}C\cdot C_6H_5\\ ClC{:}N\cdot N\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Aus [5(oder 3)-Chlor-3(oder 5)-phenyl-pyrazolyl-(1)]-essigsäure bei der Einw. von Brom in Eisessig (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* **43**, 2120). — Nadeln. F: 169°.

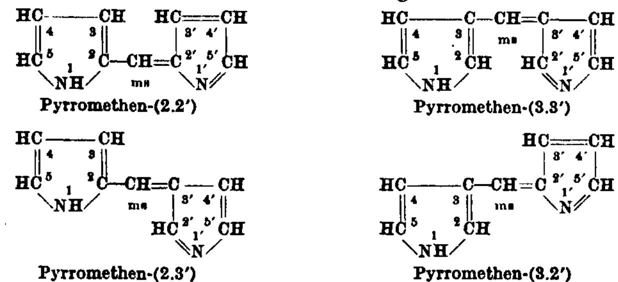
2. ***2-Phenyl-imidazol, 2-Phenyl-glyoxalin*** $C_9H_8N_2$ = $\begin{array}{l}HC\text{—}N\\ HC\cdot NH\end{array}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ *(S. 182)*. Nadeln (aus Wasser). F: 148—149° (korr.) (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 232). — $C_9H_8N_2 + HNO_3$. Blättchen mit $^3/_4$ H_2O (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 135° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Pikrat $C_9H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 238° (korr.). Schwer löslich in siedendem Wasser. — Saures Oxalat $C_9H_8N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 219° (korr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser.

3. ***2-Methyl-chinoxalin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Phenylendiamin durch Erwärmen mit Isonitrosoaceton in Essigsäure auf dem Wasserbad (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3085). — Gelbes Öl. Erstarrt im Eis-Kochsalzgemisch. Kp: 245—247°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren am Sonnenlicht, langsam auch im Dunkeln sowie beim Eindampfen

(Formel: Chinoxalin-Ring mit N, N, CH₃)

der salzsauren Lösung. Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 5-Methyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2.3). — Chloroaurat. Gelbliche Blätter. F: 135° (Zers.). Sehr leicht zersetzlich. — $2C_9H_8N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Färbt sich bei 130° dunkel, ist bei 250° noch nicht geschmolzen. Sehr unbeständig. — Pikrat $C_9H_8N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Färbt sich bei 200° schwarz und schmilzt bei 215°.

4. ***Pyrryl-pyrroleninyliden-methane, Pyrromethene*** $C_9H_8N_2$. Für die hierhergehörigen Strukturisomeren wurde zwischen HANS FISCHER und der Beilstein-Redaktion die folgende Nomenklatur und Bezifferung vereinbart:



Pyrromethen-(2.2′) Pyrromethen-(3.3′) Pyrromethen-(2.3′) Pyrromethen-(3.2′)

Bei dieser Bezifferung ist vorausgesetzt, daß eine Desmotropie im Sinne der folgenden Formeln nicht auftritt:

HC——CH HC═CH → HC═CH HC——CH
R·C C—CH═C CH ← R·C C═CH—C CH
\NH/ \N// \\N/ \NH/

Versuche zu dieser Frage: H. FISCHER, SCHUBERT, *B.* **57** [1924], 611; F., WALACH, *A.* **450** [1926], 111. Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, daß die Verhältnisse hier ähnlich wie auf dem Cyanin-Gebiet liegen, wo das Vorhandensein von Desmotropie sichergestellt ist (vgl. z. B. MILLS, BRAUNHOLTZ, *Soc.* **121** [1922], 1489; HAMER, *Soc.* **1928**, 208; KUHN, WINTERSTEIN, BALSER, *B.* **63** [1930], 3176; HAMER, KELLY, *Soc.* **1931**, 779).

3. Stammkerne $C_{10}H_{10}N_2$.

1. ***3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol*** $C_{10}H_{10}N_2$ = HC═C·CH₃ / C_6H_5·C·NH·N bezw. HC═C·CH₃ / C_6H_5·C:N·NH *(S. 186)*. *B.* Aus 3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) bei der Destillation (SJOLLEMA, *A.* **279**, 251). Aus [α-Dipropylamino-benzal]-aceton durch Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (ANDRÉ, *C. r.* **155**, 53; *A. ch.* [8] **29**, 587).

1-[2.4-Dichlor-phenyl]-3-methyl-5-phenyl-pyrazol $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$ = HC═C·CH₃ / C_6H_5·C·N($C_6H_3Cl_2$)·N. *B.* Aus Benzoylaceton durch Erhitzen mit 2.4-Dichlor-phenyl-hydrazin bis auf 130° (BÜLOW, *B.* **51**, 413). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in heißer 10%iger Salzsäure sowie in konz. Schwefelsäure. Gibt in Alkohol bei der Einw. von Chlor orangerote, bei 109° schmelzende Blättchen.

4-Nitroso-3(bezw. 5)-methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol $C_{10}H_9ON_3$ = ON·C═C·CH₃ / C_6H_5·C·NH·N bezw. ON·C═C·CH₃ / C_6H_5·C:N·NH *(S. 188)*. Kondensiert sich mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5) zu 4-[3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazolyl-(4)-imino]-3-phenyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4298) (A. MEYER, *C. r.* **152**, 1679; *A. ch.* [9] **1**, 292).

2. ***4(bezw. 5)-Methyl-2-phenyl-imidazol, 4(bezw. 5)-Methyl-2-phenyl-glyoxalin*** $C_{10}H_{10}N_2$ = CH₃·C—N / HC·NH >C·C_6H_5 bezw. CH₃·C·NH / HC—N >C·C_6H_5 *(vgl. S. 190)*. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Phenol bestimmt (DIELS, SCHLEICH, *B.* **49**, 1719). — *B.* Aus 4-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazolenin (S. 116) durch Kochen mit Malonester

(DIELS, SCHLEICH, *B.* **49**, 1718). — Nadeln (aus Methanol oder Pyridin). F: 293°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Säuren gut krystallisierende Salze.

3. ***2.3-Dimethyl-chinoxalin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 191)*. Krystallisiert mit 2 H_2O (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3087).

$C_6H_4<(N=C\cdot CH_3)(N=C\cdot CH_3)$

4. Stammkerne $C_{11}H_{12}N_2$.

1. ***3(bezw.5)-Äthyl-5(bezw.3)-phenyl-pyrazol*** $C_{11}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix}HC & — & C\cdot C_2H_5\\ \| & & \|\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC & = & C\cdot C_2H_5\\ | & & |\\ C_6H_5\cdot C:N\cdot NH\end{matrix}$ *(S. 193)*. *B.* Aus α-Diäthylamino-β-propionyl-styrol durch Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (ANDRÉ, *C. r.* **155**, 54; *A. ch.* [8] **29**, 588). — F: 84°.

2. ***4(bezw.5)-Äthyl-5(bezw.4)-phenyl-imidazol, 4(bezw.5)-Äthyl-5(bezw.4)-phenyl-glyoxalin*** $C_{11}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix}C_2H_5\cdot C—N\\ \|\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\end{matrix}>CH$ bezw. $\begin{matrix}C_2H_5\cdot C\cdot NH\\ \|\\ C_6H_5\cdot C\quad N\end{matrix}>CH$. *B.* Aus 4-Äthyl-5-phenyl-imidazolthion-(2) durch Erwärmen mit 10%iger Salpetersäure (HILDESHEIMER, *B.* **43**, 2801). — Blättchen (aus Wasser). F: 172°.

3. ***4.5-Dimethyl-2-phenyl-imidazol, 4.5-Dimethyl-2-phenyl-glyoxalin*** $C_{11}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C—N\\ \|\\ CH_3\cdot C\cdot NH\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ *(S. 193)*. *B.* Aus 1-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazol (s. u.) durch Erhitzen mit Äthylamin und Benzol im Rohr auf 160° oder durch Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 200—210° (DIELS, SALOMON, *B.* **52**, 49, 51). — Nadeln (aus Toluol + Methanol). F: 242°. — Formiat $C_{11}H_{12}N_2+CH_2O_2$. Blättchen (aus Ameisensäureisoamylester). F: 160—161°.

1-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazol bezw. **4.5-Dimethyl-2-phenyl-imidazol-3-oxyd** $C_{11}H_{12}ON_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C—N\\ \|\\ CH_3\cdot C\cdot N(OH)\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C—NH\\ \|\\ CH_3\cdot C\cdot N(:O)\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C=N\\ |\quad\\ CH_3\cdot C<_O>N\end{matrix}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Dioxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-Δ^3-imidazolin (S. 114) auf den Schmelzpunkt (DIELS, *B.* **51**, 969). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 180° (D.). — Liefert beim Erwärmen mit Carbäthoxyisocyanat in Benzol eine unbeständige Verbindung $C_{15}H_{17}O_4N_3$(?), die bei 80° unter Zersetzung schmilzt, mit Äthylisocyanat in Benzol eine Verbindung $C_{14}H_{17}O_2N_3$ (F: 116—118°), mit Phenylisocyanat in Pyridin eine Verbindung $C_{18}H_{17}O_2N_3$ (F: 140°) (D., SALOMON, *B.* **52**, 46). Bei der Einw. von Acetylchlorid entsteht 1-Acetoxy-5-chlor-4.5-dimethyl-2-phenyl-Δ^3-imidazolin (S. 42); reagiert analog mit Benzoylchlorid (D., S.). Gibt mit Äthylamin im Rohr bei 100° eine additionelle Verbindung (s. u.); beim Erhitzen mit Äthylamin und Benzol im Rohr auf 160° oder beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 200—210° entsteht 4.5-Dimethyl-2-phenyl-imidazol (D., S.). — Verbindung mit Äthylamin $C_{11}H_{12}ON_2+C_2H_7N$. *B.* s. o. Gelbliches Pulver. F: 74° (D., S.). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren.

4. ***1.2-[α-Methyl-trimethylen]-benzimidazol*** $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Kochen von o-Phenylendiamin mit γ-Valerolacton (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 14). — Braunes Öl. — Pikrat $C_{11}H_{12}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 222—224° (Zers.).

$C_6H_4<(N\cdot CH(CH_3))(N=C——CH_2)>CH_2$

5. Stammkerne $C_{12}H_{14}N_2$.

1. ***3(bezw.5)-Propyl-5(bezw.3)-phenyl-pyrazol*** $C_{12}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix}HC & — & C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\\ \| & & \|\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC & = & C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\\ | & & |\\ C_6H_5\cdot C:N\cdot NH\end{matrix}$ *(S. 195)*. *B.* Beim Kochen von γ-Oxo-α-cyclohexylimino-α-phenyl-hexan mit Hydrazinhydrat und Alkohol (ANDRÉ, *C. r.* **155**, 54; *A. ch.* [8] **29**, 588). — F: 62—63°.

2. ***4'.4''-Dimethyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-benzol] (?), „Dimethylhydropyrrindol“*** $C_{12}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

CH₃·C——C⟨CH₂⟩C⟨NH⟩CH
HC⟨NH⟩C⟨CH₂⟩C——C·CH₃ (?)

B. In geringer Menge beim Kochen von Aminoaceton mit der Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäurediäthylesters und Natronlauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre (PILOTY, *B.* **43**, 493). — Blättchen (aus Chloroform oder durch Sublimation). Sintert bei 260°; F: 271° (Sublimation). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser und Chloroform, schwer in Eisessig, Benzol und Äther. — Verharzt leicht in Lösung an der Luft. — Die salzsaure Lösung färbt einen Fichtenspan violettrot. Die Lösung in Natronlauge gibt beim Kochen mit Chloroform einen roten Niederschlag, der sich in heißem Eisessig mit grüner Farbe löst; aus dieser Lösung fällt allmählich ein dunkelviolettes Pulver aus. Die äther. Lösung wird auf Zusatz von Pikrinsäure schwarz. Eisenchlorid und Bleidioxyd bewirken Rotfärbung der Lösungen.

6. Stammkerne $C_{13}H_{16}N_2$.

1. ***[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-[3.5-dimethyl-pyrroleninyliden-(2)]-methan, 3.5.3'.5'-Tetramethyl-pyrromethen-(2.2')*** [1] $C_{13}H_{16}N_2$ =

HC——C·CH₃ CH₃·C═CH
CH₃·C·NH·C——CH═C·N:C·CH₃

B. Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-pyrrol mit Glyoxal in Alkohol (H. FISCHER, *B.* **47**, 3272). — Hellgelbe Tafeln (aus Aceton). F: 118° bis 119°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoff-Eisessig 2.4-Dimethyl-pyrrol. Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Kühlung Citraconimidmonoxim (*Hptw. Bd. XXI, S. 406*). Beim Erhitzen mit Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf höhere Temperatur entsteht 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol. — Die freie Base und besonders das Hydrojodid reizen heftig zum Niesen. — Hydrochlorid. Rote Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). — $C_{13}H_{16}N_2 + HI$. Rote Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform + Petroläther). F: 283°. — Pikrat $C_{13}H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Blauschimmernde braune Tafeln (aus Chloroform + Petroläther). Zersetzt sich bei 215°.

2. ***[2.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-[2.4-dimethyl-pyrroleninyliden-(3)]-methan, 2.5.2'.4'-Tetramethyl-pyrromethen-(3.3')*** [1] oder ***[2.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-[3.5-dimethyl-pyrroleninyliden-(2)]-methan, 2.5.3'.5'-Tetramethyl-pyrromethen-(3.2')*** [1] $C_{13}H_{16}N_2$ =

HC——C——CH═C——C·CH₃
CH₃·C·NH·C·CH₃ CH₃·C:N·CH

oder

HC——C——CH═C·N:C·CH₃
CH₃·C·NH·C·CH₃ CH₃·C═CH

B. Das Hydrochlorid entsteht bei der Kondensation von 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) mit 2.4-Dimethyl-pyrrol in Gegenwart von konz. Salzsäure (PILOTY, KRANNICH, WILL, *B.* **47**, 2540). — $C_{13}H_{16}N_2 + HClO_4$. Bronzeglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 250° (Zers.).

3. ***[2.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-[2.5-dimethyl-pyrroleninyliden-(3)]-methan, 2.5.2'.5'-Tetramethyl-pyrromethen-(3.3')*** [1] $C_{13}H_{16}N_2$ =

HC——C——CH═C——CH
CH₃·C·NH·C·CH₃ CH₃·C:N·C·CH₃

B. Bei der Kondensation von 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) mit 2.5-Dimethyl-pyrrol in konz. Salzsäure (PILOTY, KRANNICH, WILL, *B.* **47**, 2538). — Gelbe amorphe Flocken; wurde einmal in Stäbchen (aus Chloroform + Äther) erhalten. Unschmelzbar. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Pyridin, schwer in Äther und Wasser. — Hydrochlorid. Blauglänzende, rotbraune Nadeln (aus Alkohol + Äther). Verkohlt bei hoher Temperatur. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{13}H_{16}N_2 + HClO_4$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{13}H_{16}N_2 + H_2SO_4$. Orangerote, braunglänzende Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser.

7. 3(bezw. 5)-n-Amyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol $C_{14}H_{18}N_2$ =

HC——C·[CH₂]₄·CH₃ bezw. HC═C·[CH₂]₄·CH₃
C₆H₅·C·NH·N C₆H₅·C:N·NH

(*S. 197*). *B.* Beim Kochen von Phenyl-capronyl-acetylen mit Hydrazinsulfat und Kaliumcarbonat in verd. Alkohol (ANDRÉ, *A. ch.* [8] **29**, 591). — Gelbe Blättchen (aus Petroläther). F: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol.

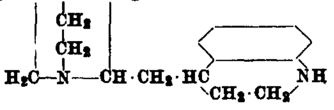
[1] Vgl. S. 45.

8. **[4.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrryl-(2)]-[4.5-dimethyl-3-äthyl-pyrroleninyliden-(2)]-methan, 4.5.4′.5′-Tetramethyl-3.3′-diäthyl-pyrromethen-(2.2′)**[1] $C_{17}H_{24}N_2$ =

```
CH3·C———C·C2H5   C2H5·C═══C·CH3
    ‖      ‖          |     |
CH3·C·NH·C———CH═══C·N:C·CH3
```

Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (PILOTY, STOCK, DORMANN, *B.* **47**, 1127). — *B.* Beim Erwärmen von Hämopyrrol (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 46) mit Chloroform in wäßrig-alkoholischer Kalilauge, neben Bis-[4.5-dimethyl-3-äthyl-pyrryl-(2)]-chlormethan (P., ST., D., *B.* **47**, 403). Beim Erhitzen von Hämopyrrol mit Perchloräthan in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 185—200° (P., ST., D., *B.* **47**, 1126). Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Hämopyrrol mit Formaldehyd oder Glyoxal in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (H. FISCHER, EISMAYER, *B.* **47**, 2021, 2023). — Braune, bronzeglänzende Blätter (aus verd. Alkohol). F: 99,5—100° (P., ST., D.), 108° (F., EI.). Sehr leicht löslich in Äther und Essigester, leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton und Petroläther, sehr schwer in Wasser (P., ST., D., *B.* **47**, 404). Absorptionsspektrum der Base und des Hydrochlorids in äther. Lösung: P., ST., D., *B.* **47**, 1128. — Das Hydrochlorid färbt Baumwolle gelb (F., EI.). — $C_{17}H_{24}N_2 + HCl$. Rote, grünschimmernde Blätter (aus Chloroform + Äther oder Petroläther). Schmilzt unscharf bei ca. 206° (P., ST., D., *B.* **47**, 404). Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, schwer in Wasser, Äther, Petroläther und Essigester; die Lösungen sind grün (P., ST., D.). — Pikrat $C_{17}H_{24}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Wird von 150° an dunkel; F: 186° (Zers.) (F., EI.).

9. **[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(4)]-methan, Hexahydro-desoxycinchonin, Tetrahydro-desoxycinchotin** $C_{19}H_{28}N_2$, s. nebenstehende Formel[2]). *B.* Beim Erwärmen von [5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[1.4-dihydro-chinolyl-(4)]-methan (S. 51) mit Natrium und Amylalkohol auf dem Wasserbad (FREUND, BREDENBERG, *A.* **407**, 80). Beim Hydrieren von [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(4)]-methan (S. 52) in verd. Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (F., B.). — Braunes Öl. Löslich in Alkohol und Chloroform. Löslich in verd. Säuren. — $C_{19}H_{28}N_2 + HI$. Farblose Säulen (aus verd. Alkohol). F: 225—226°. — $C_{19}H_{28}N_2 + 2HI$. Gelbe Säulen (aus Alkohol). F: 277—278°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.



10. Stammkerne $C_{20}H_{30}N_2$.

1. ***2.5-Dihydro-[dibornyleno-2′.3′:2.3; 2″.3″:5.6-pyrazin]***, „**Epidihydrodicamphenpyrazin**" $C_{20}H_{30}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 15—20-stdg. Erwärmen von 2-Amino-epicampher auf 50° (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1357). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 163°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Mineralsäuren. $[\alpha]_D$: +425,5° (Chloroform; c = 1). — Gibt beim Erwärmen mit Eisenchlorid in verd. Salzsäure Dicamphenpyrazin (S. 52). — $C_{20}H_{30}N_2 + 2HCl$. Schmilzt oberhalb 260° (Zers.). Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt. — Pikrat $C_{20}H_{30}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 177°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D$: +250,9° (Alkohol; c = 0,5).

```
H2C—C(CH3)—CH—N=C——CH————CH2
 |   C(CH3)2 |     |   C(CH3)2 |
H2C—CH————C══N—CH—C(CH3)—CH2
```

2. ***3.6-Dihydro-[dibornyleno-2′.3′:2.3; 2″.3″:5.6-pyrazin]***, „**Dihydrodicamphenpyrazin**" $C_{20}H_{30}N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 198). $[\alpha]_D$: —283,3° (Chloroform; c = 1) (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1358).

```
H2C—C(CH3)—C══N—CH—CH————CH2
 |   C(CH3)2 |     |   C(CH3)2 |
H2C—CH————CH·N=C——C(CH3)—CH2
```

---

[1]) Vgl. S. 45.

[2]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1920] von JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **44** [1922], 1083; vgl. a. v. BRAUN, LEMKE, *A.* **478** [1930], 179, 184 in zwei stereoisomeren Formen erhalten; über die Einheitlichkeit bezw. sterische Zugehörigkeit des oben beschriebenen Präparats ist nichts bekannt.

H. Stammkerne $C_nH_{2n-12}N_2$.

1. Stammkerne $C_{10}H_{18}N_2$.

1. *2-Phenyl-pyrimidin* $C_{10}H_8N_2$, Formel I.

I. (Pyrimidinring mit C_6H_5) II. (O_2N-Pyrimidinring mit C_6H_5)

5-Nitro-2-phenyl-pyrimidin $C_{10}H_7O_2N_3$, Formel II. *B.* Beim Umsetzen von salzsaurem Benzamidin mit Nitromalondialdehyd-natrium in Wasser (HALE, BRILL, *Am. Soc.* **34**, 91). — Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 219° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

2. *2-Phenyl-pyrazin* $C_{10}H_8N_2$, Formel III.

III. (Pyrazinring mit C_6H_5) IV. (Cl, Cl-Pyrazinring mit C_6H_5) V. (Br, Br-Pyrazinring mit C_6H_5)

5.6-Dichlor-2-phenyl-pyrazin $C_{10}H_6N_2Cl_2$, Formel IV. *B.* Aus α-Amino-phenylessigsäurenitril und Chloral in äther. Lösung (MINOVICI, BENTE, *C.* **1916** I, 476). — Goldgelbe, grünlichschimmernde Krystalle (aus Alkohol). F: 102°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird bei Berührung mit alkoh. Alkalien nacheinander grün, blau, violett und braun; beim Ansäuern der Lösungen mit Mineralsäuren tritt eine rötliche Färbung auf.

5.6-Dibrom-2-phenyl-pyrazin $C_{10}H_6N_2Br_2$, Formel V. *B.* Aus α-Amino-phenylessigsäurenitril und Bromal in äther. Lösung (MINOVICI, BENTE, *C.* **1916** I, 476). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 120°.

3. *Dipyridyl-(2.2'), α.α-Dipyridyl* $C_{10}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 199*). *B.* Entsteht in geringer Menge, wenn man auf Pyridin-natrium $(C_5H_5N)Na$ wasserhaltigen Äther, dann Sauerstoff einwirken läßt und die neben γ.γ-Dipyridyl entstehende Verbindung $C_{10}H_{12}ON_2$ oder $C_{10}H_{14}O_2N_2$ mit konz. Schwefelsäure auf 280° erhitzt (EMMERT, *B.* **50**, 34). Beim Erhitzen von α.α-Dipiperidyl mit Quecksilberacetat-Lösung im Rohr auf 150° oder mit Quecksilberoxyd (E., *B.* **46**, 1719). — F: 69,5° (E., *B.* **50**, 35). Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **103**, 2283, 2288. — $[(C_{10}H_8N_2)_3Fe]Br_2 + 6H_2O$. Linksdrehende Form. *B.* Beim Behandeln von [akt.-Ferrotrisdipyridyl]-d-tartrat (s. u.) mit konz. Kaliumbromid-Lösung (WERNER, *B.* **45**, 435). Dunkelrote, grünschimmernde Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]^{19}_{Nernstlampe}$: ca. −520° (Anfangswert; Wasser; p = 0,13); wird in wäßr. Lösung sehr rasch racemisiert. — $[(C_{10}H_8N_2)_3Fe]I_2 + 5H_2O$. Linksdrehende Form. *B.* Analog dem Bromid (W.). Dunkelrote, bronzeglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser. $[\alpha]^{17}_{Nernstlampe}$: ca. −440° (Anfangswert; Wasser; p = 0,13). Wird in wäßr. Lösung sehr rasch racemisiert. — [akt.-Ferrotrisdipyridyl]-d-tartrat. *B.* Beim Behandeln von inakt. Ferrotrisdipyridylbromid mit Ammonium-d-tartrat in wäßr. Lösung (W.). Dunkelrote, bronzeglänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser. α^{15}: —0,35° (Anfangswert; Wasser; p = 0,13; l = 10 cm). Wird in wäßr. Lösung rasch racemisiert.

4. *Dipyridyl-(4.4'), γ.γ-Dipyridyl* $C_{10}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 200*). *B.* Bei Einw. von wasserhaltigem Äther auf Pyridin-natrium $(C_5H_5N)Na$ und nachfolgender Oxydation mit Sauerstoff (EMMERT, *B.* **50**, 34). — Thermische Analyse des Systems mit 1.3.5-Trinitro-benzol: SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 794. — Gibt beim Kochen mit 1 Mol 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Aceton eine additionelle Verbindung mit 2 Mol 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol, isoliert als Chloroplatinat $C_{10}H_8N_2 + 2C_6H_3O_4N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$ (bräunliche Nadeln; sintert oberhalb 270°) (REITZENSTEIN, STAMM, *J. pr.* [2] **81**, 164).

5. *[Indeno-1'.2':3.4-pyrazol], 3.4(CH₂)-Benzylen-pyrazol* $C_{10}H_8N_2$, Formel VI bezw. VII.

VI. (C_6H_4—CH_2—C=CH / C—NH—N) VII. (C_6H_4—CH_2—C=CH / C=N—NH) VIII. (C_6H_4—CH_2—C—CH / C—$N(C_6H_5)$—N)

2-Phenyl-[indeno-1'.2':3.4-pyrazol], 2-Phenyl-3.4(CH₂)-benzylen-pyrazol $C_{16}H_{12}N_2$, Formel VIII. *B.* Beim Erwärmen von 2-Oxymethylen-hydrindon-(1) mit Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **101**, 2548). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124—126°.

2. Stammkerne $C_{11}H_{10}N_2$.

1. ***5-Benzyl-pyrimidin*** $C_{11}H_{10}N_2$, Formel I.

I. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot$[Pyrimidinring, N, N] II. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot$[Pyrimidinring mit Cl, Cl, Cl]

2.4.6 - Trichlor - 5 - benzyl - pyrimidin $C_{11}H_7N_2Cl_3$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 5-Benzyl-barbitursäure (Syst. No. 3622) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf ca. 120° (KAST, *B.* **45**, 3124). — Nadeln. F: 66,5°. Unter stark vermindertem Druck destillierbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther, Essigester und Benzol, schwerer in Ligroin und Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid 2(oder 6)-Jod-4-oxy-5-benzyl-pyrimidin (Syst. No. 3569). Liefert bei Einw. von alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur 4.6-Dichlor-2-amino-5-benzyl-pyrimidin und 2.6-Dichlor-4-amino-5-benzyl-pyrimidin (Syst. No. 3569), bei 160° 6-Chlor-2.4-diamino-5-benzyl-pyrimidin (Syst. No. 3592). Beim Behandeln mit 1 Mol Natriummethylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man 2.6-Dichlor-4-methoxy-5-benzyl-pyrimidin (S. 118); beim Erhitzen mit überschüssigem Natriummethylat auf 100° bildet sich 2.4.6-Trimethoxy-5-benzyl-pyrimidin.

2. ***4 - Methyl - 6 - phenyl - pyrimidin*** $C_{11}H_{10}N_2$, Formel III. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-4-methyl-6-phenyl-pyrimidin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (v. MERKATZ, *B.* **52**, 880). — F: 44—45°. — Hydrojodid. Gelbe Tafeln.

III. [Pyrimidinring mit CH_3, $C_6H_5\cdot$, N, N] IV. [Pyrimidinring mit CH_3, $C_6H_5\cdot$, N, N, Cl]

2-Chlor-4-methyl-6-phenyl-pyrimidin $C_{11}H_9N_2Cl$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 4-Methyl-6-phenyl-pyrimidon-(2) mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (v. MERKATZ, *B.* **52**, 880). — Krystalle. F: 50—51°. — Hydrochlorid. Nadeln.

3. α.β-Di-α-pyridyl-äthan $C_{12}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Pyridylring, N]$\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot$[Pyridylring, N]

α.β-Dibrom-α.β-di-α-pyridyl-äthan $C_{12}H_{10}N_2Br_2 = NC_5H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_5H_4N$. *B.* Aus α.β-Di-α-pyridyl-äthylen (S. 54) und Brom in Eisessig (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 111). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Chloroform, in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol in der Wärme, löslich in siedendem Äther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Salzsäure.

4. Stammkerne $C_{13}H_{14}N_2$.

1. ***3-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol*** $C_{13}H_{14}N_2$, Formel V bezw. VI. *B.* Bei Einw. von Hydrazinhydrat auf 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2) in verd. Alkohol (BAUER, *A. ch.* [9]

V. $H_2C\langle{}^{CH_2}\rangle C$——$C\cdot C_6H_5$ / $H_2C\langle{}_{CH_2}\rangle C\langle{}_{NH}\rangle N$ VI. $H_2C\langle{}^{CH_2}\rangle C$=$C\cdot C_6H_5$ / $H_2C\langle{}_{CH_2}\rangle C$=$N\rangle NH$

1, 423). — Prismen mit $^1/_2\,C_2H_5\cdot OH$ (aus Alkohol), Nadeln (aus Äther). Schmilzt alkoholhaltig bei 80°, alkoholfrei bei 133°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Benzol und Aceton. — Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther: B., *A. ch.* [9] **1**, 430. — $C_{13}H_{14}N_2 + HCl$. Prismen. F: 205—220° (Zers.). Unlöslich in Wasser und in Salzsäure in der Kälte. Geht beim Kochen mit konz. Salzsäure in eine in Wasser lösliche, in Nadeln krystallisierende Form über, die sich im Laufe eines Tages in die unlösliche Form zurückverwandelt. — $4C_{13}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). — Pikrat $C_{13}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181°. Schwer löslich in Benzol, Chloroform und Aceton in der Kälte, etwas leichter in der Wärme, fast unlöslich in siedendem Äther.

1.3(oder 2.3) - Diphenyl - 4.5.6.7 - tetrahydro - indazol $C_{19}H_{18}N_2$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot C(C_6H_5)$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot N(C_6H_5)$ $\rangle N$ oder $H_2C\cdot CH_2\cdot C{:}C(C_6H_5)$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot C$=N $\rangle N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2) mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 422). Aus dem Monophenylhydrazon des 1-Benzoyl-cyclohexanons-(2) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (B.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 111,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

1(oder 2) - Acetyl - 3 - phenyl - 4.5.6.7 - tetrahydro - indazol $C_{15}H_{16}ON_2$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot C$——$C(C_6H_5)$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)$ $\rangle N$ oder $H_2C\cdot CH_2\cdot C{:}C(C_6H_5)$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot C$=N $\rangle N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol mit Essigsäureanhydrid (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 429). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 68,5°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1 oder 2)-amid $C_{14}H_{15}ON_3$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot C$——$C(C_6H_5)$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot NH_2)$ >N oder $H_2C\cdot CH_2\cdot C:C(C_6H_5)$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot C$═══N >$N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei Einw. von Semicarbazid auf 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2) in alkoh. Lösung bei 15°, neben dem Monosemicarbazon des 1-Benzoyl-cyclohexanons-(2), oder aus diesem beim Auflösen in Alkohol oder besser bei kurzem Kochen mit Essigsäure (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 430). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Sehr schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol und Benzol.

3-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1 oder 2)-anilid $C_{20}H_{19}ON_3$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot C$——$C(C_6H_5)$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)$ >N oder $H_2C\cdot CH_2\cdot C:C(C_6H_5)$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot C$═══N >$N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol und Phenylisocyanat in äther. Lösung (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 428). — Nadeln. F: 115—116°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther.

2. ***N.N'-Isopropyliden-naphthylendiamin-(1.8), 2.2-Dimethyl-2.3-dihydro-perimidin*** $C_{13}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 205*). Überführung in schwarze Azofarbstoffe: BASF, D. R. P. 250467, 278079; *C.* **1912** II, 1083; **1914** II, 901; *Frdl.* **11**, 422, 1197.

CH_3 C CH_3
HN NH

5. 3(bezw. 5)-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol

$C_{18}H_{24}N_2$ = HC——C——$(CH_3)C$——CH_2 / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N$ $(CH_3)_2C\cdot CH(CH_3)$ >CH_2 bezw. HC═C——$(CH_3)C$——CH_2 / $C_6H_5\cdot C:N\cdot NH$ $(CH_3)_2C\cdot CH(CH_3)$ >CH_2.

3(oder 5)-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-1.5(oder 1.3)-diphenyl-pyrazol $C_{24}H_{28}N_2$ = HC——C——$(CH_3)C$——CH_2 / $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ $(CH_3)_2C\cdot CH(CH_3)$ >CH_2 oder HC═C——$(CH_3)C$——CH_2 / $C_6H_5\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$ $(CH_3)_2C\cdot CH(CH_3)$ >CH_2. *B.* Beim Behandeln von rechtsdrehendem 1.1.2.5-Tetramethyl-2-benzoylacetyl-cyclopentan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 383) mit Phenylhydrazin in Alkohol (RUPE, KLOPPENBURG, *Helv.* **2**, 377). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 142°. Wird beim Reiben stark elektrisch.

3(oder 5)-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-5(oder 3)-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_{19}H_{25}ON_3$ = HC——C——$(CH_3)C$——CH_2 / $C_6H_5\cdot C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N$ $(CH_3)_2C\cdot CH(CH_3)$ >CH_2 oder HC═C——$(CH_3)C$——CH_2 / $C_6H_5\cdot C:N\cdot N\cdot CO\cdot NH_2$ $(CH_3)_2C\cdot CH(CH_3)$ >CH_2. *B.* Aus 1.1.2.5-Tetramethyl-2-benzoylacetyl-cyclopentan und Semicarbazid in verd. Alkohol (RUPE, KLOPPENBURG, *Helv.* **2**, 378). — Prismen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

6. Stammkerne $C_{19}H_{26}N_2$.

1. ***[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[1.4-dihydro-chinolyl-(4)]-methan, Dihydrodesoxycinchotin*** $C_{19}H_{26}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Hydrieren von Dihydrodesoxycinchonin (S. 57) in verd. Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (FREUND, BREDENBERG, *A.* **407**, 70). Bei der elektrolytischen Reduktion von Cinchotin in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode (F., B., *A.* **407**, 77). — Krystalle (aus Ligroin), F: 72—73°; Krystalle mit $1(C_2H_5)_2O$ (aus Äther), F: 61—62°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. $[\alpha]_D^{15}$: +324° (Alkohol; c = 1,9). Die wäßrig-alkoholische Lösung reagiert alkalisch. — Entfärbt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung augenblicklich. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol Hexahydrodesoxycinchonin (S. 48). Bei Einw. von Methyljodid in Äther erhält man das Hydrojodid des N-Methyl-dihydrodesoxycinchotins (S. 52). — Gibt mit Phosphormolybdänsäure eine weiße Fällung. — $C_{19}H_{26}N_2$

$C_2H_5\cdot HC$—CH—CH_2
CH_2
CH_2
H_2C—N—$CH\cdot CH_2\cdot HC$ NH
CH·CH

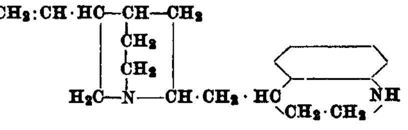
+ HI. Nadeln (aus Alkohol). F: 226°. — $C_{19}H_{26}N_2 + 2HI$. Gelbe Säulen (aus verd. Alkohol). F: 232—233° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{19}H_{26}N_2 + 2HClO_4$. Blätter (aus Alkohol). F: 234—235°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

N-Methyl-dihydrodesoxycinchotin $C_{20}H_{28}N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_9H_7N\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Behandeln von Dihydrodesoxycinchotin mit Methyljodid in Äther (FREUND, BREDENBERG, *A.* **407**, 75). — Öl. Löslich in Äther. — Beim Behandeln des Hydrojodids mit Natriummethylat und Methyljodid in Alkohol erhält man ein Jodmethylat $C_{21}H_{31}N_2I$ [grünliche Nadeln; F: 271—272° (Zers.)]. — $C_{20}H_{28}N_2 + HI$. Säulen (aus Alkohol). F: 183—184°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren.

N-Acetyl-dihydrodesoxycinchotin $C_{21}H_{28}ON_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_9H_7N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dihydrodesoxycinchotin mit Essigsäureanhydrid (FREUND, BREDENBERG, *A.* **407**, 79). — Öl. — $C_{21}H_{28}ON_2 + HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 245—246° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

N-Benzoyl-dihydrodesoxycinchotin $C_{26}H_{30}ON_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_9H_7N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Dihydrodesoxycinchotin mit Benzoylchlorid in Äther (FREUND, BREDENBERG, *A.* **407**, 74). — Hellgelbes Öl. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in verd. Säuren. — $C_{26}H_{30}ON_2 + HI$. Spieße (aus Alkohol). F: 225—226°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{26}H_{30}ON_2 + 2HI$. Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). F: 231° bis 232°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Nitroso-dihydrodesoxycinchotin $C_{19}H_{25}ON_3 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_9H_7N\cdot NO$. *B.* Beim Behandeln von Dihydrodesoxycinchotin mit Natriumnitrit in Essigsäure (FREUND, BREDENBERG, *A.* **407**, 73). — Öl. — $C_{19}H_{25}ON_3 + HCl$. Grüngelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.



2. *[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(4)]-methan, Tetrahydrodesoxycinchonin*[1] $C_{19}H_{26}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Dihydrodesoxycinchonin mit Natrium und Amylalkohol auf dem Wasserbad (FREUND, BREDENBERG, *A.* **407**, 68). — Zähes, braunes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: +64,6° (Alkohol; c = 3). — Gibt beim Hydrieren in verd. Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium Hexahydrodesoxycinchonin (S. 48) (F., B., *A.* **407**, 81). — $C_{19}H_{26}N_2 + HI$. Blättchen (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). F: 186—187°. — $C_{19}H_{26}N_2 + 2HI$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 274—275°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

N-Nitroso-tetrahydrodesoxycinchonin $C_{19}H_{25}ON_3 = NC_7H_{11}(CH{:}CH_2)\cdot CH_2\cdot C_9H_9N\cdot NO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von Tetrahydrodesoxycinchonin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit (FREUND, BREDENBERG, *A.* **407**, 69). — Braunes Öl. — $C_{19}H_{25}ON_3 + HCl + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

7. Stammkerne $C_{20}H_{28}N_2$.

1. *[Dibornyleno-2'.3':3.4;3''.2'':5.6-pyridazin]*, „Dicamphochinonazin" $C_{20}H_{28}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 206*). *B.* Beim Kochen von „Pernitrosodicampher" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 372) mit Hydrazinhydrat in Benzol + Alkohol (CASTELLANA, FERRERO, *G.* **40** II, 490). — Schuppen (aus Ligroin). F: 200° (C., F., *G.* **40** II, 488).

2. *[Dibornyleno-2'.3':2.3;2''.3'':5.6-pyrazin]* $C_{20}H_{28}N_2$, s. nebenstehende Formel. Niedrigerschmelzende Form, „Dicamphenpyrazin" (*S. 206*). *B.* Beim Erwärmen von „Epidihydrodicamphenpyrazin" (S. 48) mit Eisenchlorid in verd. Salzsäure (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1358). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 159°. $[\alpha]_D$: +55,5° (Chloroform; c = 1).

[1]) Über 2 Tetrahydrodesoxycinchonine, die sich bei der Reduktion von Cinchonin mit Natrium und Amylalkohol bilden, und ihre Beziehung zu dem obigen Präparat vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **44**, 1082 Anm. 9, 1088.

J. Stammkerne $C_nH_{2n-14}N_2$.

1. Stammkerne $C_{11}H_8N_2$.

1. *[Cyclopentadieno-1'.2':2.3-chinoxalin]* $C_{11}H_8N_2$, Formel I.

4'-Chlor-3'.5'.5'-tribrom-[cyclopentadieno-1'.2':2.3-chinoxalin], „Chlorxanthogallolchinoxalin" $C_{11}H_4N_2ClBr_3$, Formel II (R = Cl). *B.* Beim Erwärmen von Chlorxanthogallol (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 321) mit o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 993). — Bräunliche Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 171—172°.

3'.4'.5'.5'-Tetrabrom-[cyclopentadieno-1'.2':2.3-chinoxalin], „Xanthogallolchinoxalin" $C_{11}H_4N_2Br_4$, Formel II (R = Br). *B.* Aus Xanthogallol (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 321) und o-Phenylendiamin in warmer alkoholischer Lösung (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 990). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol und Alkohol). F: 186—187°. Löslich in Äther. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: M., TH. — Ist beständig gegen siedende 25%ige Natronlauge. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlicher Farbe.

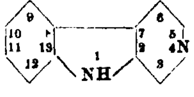
2. *N.N'-Methenyl-naphthylendiamin-(1.2), [Naphtho-1'.2':4.5-imidazol]* $C_{11}H_8N_2$, Formel III bezw. IV *(S. 207)*. *B.* Beim Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-methylimid-(2)-oxim-(1) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 608) mit alkoh. Salzsäure im Rohr auf 100° (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1142).

3. *N.N'-Methenyl-naphthylendiamin-(1.8), Perimidin* $C_{11}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 209)*. Kondensiert sich mit Chinonchlorimid in alkal. Lösung unter Bildung eines rotvioletten Produkts (AGFA, D. R. P. 243545; *C.* **1912** I, 696; *Frdl.* **10**, 255). Überführung in Schwefelfarbstoffe: AGFA, D. R. P. 241909; *C.* **1912** I, 181; *Frdl.* **10**, 311; BAYER & Co., D. R. P. 264292; *C.* **1913** II, 1351; *Frdl.* **11**, 498; vgl. a. B. & Co., D. R. P. 253934; *C.* **1913** I, 86; *Frdl.* **11**, 497. Bei der Kondensation mit Isatinchlorid in Benzol bildet sich ein violettblauer Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 252772; *C.* **1912** II, 1794; *Frdl.* **11**, 315).

1-[2.4-Dinitro-phenyl]-perimidin $C_{17}H_{10}O_4N_4 = C_{10}H_6<\overset{N=\!=\!=\!=CH}{N[C_6H_3(NO_2)_2]}>$ *B.* Beim Kochen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) mit wasserfreier Ameisensäure (SACHS, FORSTER, *B.* **44**, 1742). — Rotbraune Krystalle (aus verd. Methanol). F: 175°. Zersetzt sich bei 265°. Unlöslich in Alkalien. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. — Pikrat $C_{17}H_{10}O_4N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 232°.

4. *[Pyrrolo-2'.3':2.3-chinolin], Norisoharman* $C_{11}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerer Einw. von Zinn und konz. Salzsäure auf Chlornorisoharman bei gewöhnlicher Temperatur (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1983). — Nadeln (aus Petroläther). F: 84—85°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach blauer Fluorescenz. — $2C_{11}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche mikroskopische Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

5'-Chlor-[pyrrolo-2'.3':2.3-chinolin], Chlornorisoharman $C_{11}H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Carbostyrilessigsäure-(3)-amid mit Phosphoroxychlorid (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1981). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 128°. Fluoresciert in geschmolzenem Zustand grün. — Leicht löslich in siedendem Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Petroläther, löslich in siedendem Chinolin mit grüner Fluorescenz. Löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure sowie in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge. — Wird durch Zinn und konz. Salzsäure zu [Pyrrolo-2'.3':2.3-chinolin] reduziert. Beim Kochen mit wasserfreiem Kaliumacetat in Eisessig erhält man das Lactam der 2-Amino-chinolinessigsäure-(3). Einw. von Methylmagnesiumjodid in Diisoamyläther führt zu Isoharman (S. 55).



5. *[Pyridino-3'.4':2.3-indol], [Indolo-2'.3':3.4-pyridin]* $C_{11}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Bezeichnung als Norharman: PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 934. Bezeichnung als 4-Carbolin: P., R., *Soc.* **115**, 970. Für die vom Namen „4-Carbolin" abgeleiteten Namen haben P., R. die nebenstehende Bezifferung eingeführt.

2. Stammkerne $C_{12}H_{10}N_2$.

1. *α.β-Di-α-pyridyl-äthylen* $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Pyridinaldehyd mit α-Picolin und Zinkchlorid im Rohr auf 200° (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 110). — Nadeln (aus Äther). F: 118—119°. Kp_{17}: ca. 200°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und warmem Äther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Salzsäure.

N · CH:CH · N

2. *Di-o-phenylen-diamin, 9.10-Dihydro-phenazin* $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 209*). *B.* Beim Erwärmen von Phenazin mit $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLL, *M.* **39**, 238). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (HANTZSCH, *B.* **49**, 514).

NH
NH

9-Methyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_4<{N(CH_3)\atop NH}>C_6H_4$. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz des Phenazin-mono-hydroxymethylats (S. 59) durch Reduktion mit Zinkstaub in verd. Salzsäure bei Gegenwart von Platinchlorid (HANTZSCH, *B.* **49**, 513). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt bei Luftzutritt oberhalb 130°, in Kohlendioxyd-Atmosphäre bei 164°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Wird an der Luft graugrün, in neutralen Lösungsmitteln rasch rot. Beim Behandeln mit 0,5 Mol Brom in Äther + Chloroform oder Benzol + Chloroform erhält man die Additionsverbindung des N-Methyl-phenaziniumbromids mit 9-Methyl-9.10-dihydro-phenazin-hydrobromid (S. 59); analog verläuft die Reaktion mit Jod. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{24}H_{18}N_2 = C_6H_4<{N(C_6H_5)\atop N(C_6H_5)}>C_6H_4$. *B.* Neben Diphenylamin aus Diphenylnitrosamin beim Kochen mit Benzol oder beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 115° (MARQUEYROL, FLORENTIN, *Bl.* [4] **11**, 805; vgl. WIELAND, *A.* **381**, 212). Neben Diphenylamin aus Tetraphenylhydrazin bei monatelangem Aufbewahren in Chloroform- oder Benzol-Lösung im Dunkeln, rascher im Licht (W., LECHER, *A.* **392**, 157, 160) oder beim Kochen in Toluol-Lösung (W., *A.* **381**, 206; vgl. a. W., *B.* **46**, 3299; W., L.). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 172—175° (W., *A.* **381**, 207). Löslich in Chloroform, ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Alkohol und Eisessig (W., *A.* **381**, 207). Löslich in konz. Schwefelsäure (W., *A.* **381**, 211). — Wird an der Luft rasch grün. Oxydation durch Brom in Benzol: W., *A.* **381**, 208.

9.10-Bis-[4-nitro-phenyl]-9.10-dihydro-phenazin $C_{24}H_{16}O_4N_4 = C_6H_4<{N(C_6H_4\cdot NO_2)\atop N(C_6H_4\cdot NO_2)}>C_6H_4$. *B.* Neben 4-Nitro-diphenylamin beim Kochen von N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin mit Xylol (WIELAND, LECHER, *A.* **392**, 165). — Rotbraun. Sintert bei 154°, schmilzt unscharf bei 183°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe, die auf Zusatz von Kaliumdichromat in Violett umschlägt.

9.10-Di-p-tolyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{26}H_{22}N_2 = C_6H_4<{N(C_6H_4\cdot CH_3)\atop N(C_6H_4\cdot CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-N.N'-di-p-tolyl-hydrazin beim Kochen mit Toluol in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre oder bei längerem Aufbewahren der Lösungen in Chloroform oder Benzol bei Zimmertemperatur, neben Phenyl-p-toluidin (WIELAND, LECHER, *A.* **392**, 162). — Krystalle (aus Xylol). Ist bei 315° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in kaltem Benzol und Xylol, sehr schwer löslich in heißem Xylol und Chloroform, löslich in Eisessig; löslich in heißem Nitrobenzol mit rotbrauner Farbe. — Die Lösung in Eisessig oder konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz eines Oxydationsmittels blau.

9.10-Diacetyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<{N(CO\cdot CH_3)\atop N(CO\cdot CH_3)}>C_6H_4$ (*S. 210*). Liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure und Eisessig 9.10-Diacetyl-2-nitro-9.10-dihydro-phenazin und 2-Nitro-phenazin (KEHRMANN, HAVAS, *B.* **46**, 351).

9.10 - Diacetyl - 2 - nitro - 9.10 - dihydro - phenazin $C_{16}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Nitro-phenazin beim Erwärmen von 9.10-Diacetyl-9.10-dihydro-phenazin in Eisessig-Lösung mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, HAVAS, *B.* **46**, 351). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 166°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünbrauner Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung grün und auf Wasserzusatz rot unter Bildung von 2-Amino-phenazin.

1.3 - Dinitro - 9.10 - dihydro - phenazin $C_{12}H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 210)*. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine siedende Lösung von 1.3-Dinitro-phenazin in ammoniakhaltigem Alkohol (KEHRMANN, HAVAS, *B.* **46**, 348). — Violettblaue Nadeln (aus Benzoesäureäthylester). Schwer löslich in siedendem Eisessig, ziemlich leicht in Benzoesäureäthylester mit blauer Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe. Beim Aufbewahren der Lösung in konz. Schwefelsäure bildet sich 1.3-Dinitro-phenazin.

10 - Phenyl - 1.3.7 - trinitro - 9.10 - dihydro - phenazin $C_{18}H_{11}O_6N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 5.2'.4'.6'-Tetranitro-2-anilino-diphenylamin (KEHRMANN, RIERA y PUNTI, *B.* **44**, 2623). — Schwarzviolette Nädelchen (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich oberhalb 265°. Unlöslich in Alkohol und Wasser. Mit violetter Farbe löslich in heißer alkoholischer Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig ein Triamin, das beim Neutralisieren mit Natriumdicarbonat, nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad und Behandeln mit Natriumchlorid in 9-Phenyl-2.6-diamino-phenaziniumchlorid übergeht. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag aus.

3. ***3-Methyl-4.5-benzo-indazol*** $C_{12}H_{10}N_2$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* **58** [1925], 2835. — *B.* Beim Kochen von 1-Acetyl-naphthol-(2) mit Hydrazinhydrat in Essigsäure (WITT, BRAUN, *B.* **47**, 3230; vgl. jedoch F., SCH., *B.* **58**, 2838). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217° (W., B.). Löslich in heißer konzentrierter Kalilauge und in konz. Salzsäure (W., B.).

4. ***2-Methyl-perimidin*** $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 215)*. Überführung in ein Indophenol durch gemeinsame Oxydation mit 2.6-Dichlor-4-amino-phenol: AGFA, D. R. P. 243545; *C.* **1912** I, 696; *Frdl.* **10**, 255.

5. ***5'-Methyl-[pyrrolo-2'.3':2.3-chinolin], Isoharman*** $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Chlornorisoharman (S. 53) mit Methylmagnesiumjodid in Diisoamyläther (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1984). — Blättchen (aus Methanol). F: 213—215°. Sublimiert fast unzersetzt. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bläulich violetter Fluorescenz. — Pikrat. Grüngelbe Nadeln (aus Methyläthylketon). F: ca. 253° (Zers.).

6. ***2'-Methyl-[pyridino-3'.4':2.3-indol], 2-Methyl-[indolo-2'.3':3.4-pyridin], Harman, Aribin, Loturin*** $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 215)*. *B.* Aus Harmol (S. 123) bei der Zinkstaub-Destillation (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 971). — Monoklin (?) (LEITMEIER, *M.* **40**, 358). F: 237—238° (SPÄTH, *M.* **40**, 357), 238° (P., R.). Schwer löslich in kaltem Benzol (SP.). — Chloroaurat. F: 211—213° (Zers.) (SP.). — Chloroplatinat. Bräunt sich bei 255—260°; ist bei 280° noch nicht geschmolzen (SP.). — Pikrat. Gelbe Krystalle. Bräunt sich von 215° an, wird bei 250—255° schwarz (SP.).

3. N.N'-Benzal-o-phenylendiamin, 2-Phenyl-benzimidazolin $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}CH \cdot C_6H_5$.

2-[2-Nitro-phenyl]-benzimidazolin $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Vgl. hierzu N-[2-Nitro-benzal]-o-phenylendiamin, Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 7.

4. 2.6-Dimethyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{14}H_{14}N_2$, Formel I.

9.10-Di-p-tolyl-2.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenazin, „Ditolyldihydrotolazin" $C_{28}H_{26}N_2$, Formel II (*S. 219*). *B.* In geringer Menge neben Di-p-tolyl-amin beim Kochen von Di-p-tolyl-nitrosamin in Xylol-Lösung (WIELAND, LECHER, *A.* **392**, 164). Entsteht beim Behandeln von N.N-Di-p-tolyl-hydroxylamin mit Chlorwasserstoff in Äther und Reduzieren der entstandenen Phenaziniumverbindung mit Zinkstaub (W., ROSEEU, *B.* **48**, 1119). In geringer Menge neben Di-p-tolylamin bei längerem Aufbewahren von Tetra-p-tolyl-hydrazin in Chloroform-Lösung (W., L., *A.* **392**, 163). — F: 274° (W., L.).

I. $CH_3\cdot$[NH][NH]$\cdot CH_3$ II. $CH_3\cdot$[N($C_6H_4\cdot CH_3$)][N($C_6H_4\cdot CH_3$)]$\cdot CH_3$

5. N.N'-Benzal-o-xylylendiamin $C_{15}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<^{CH_2\cdot NH}_{CH_2\cdot NH}>CH\cdot C_6H_5$

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-benzal-o-xylylendiamin $C_{29}H_{28}N_2$ = $C_6H_4<^{CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}_{CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-o-tolyl-o-xylylendiamin mit Benzaldehyd und rauchender Salzsäure (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2314). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 180°.

6. Stammkerne $C_{16}H_{18}N_2$.

1. ***o-Xylylen-m-xylylen-diamin*** $C_{16}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<^{CH_2\cdot NH\cdot CH_2}_{CH_2\cdot NH\cdot CH_2}>C_6H_4$ (m)

o-Xylylen-m-xylylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{26}H_{38}O_2N_2 = H_2C<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>N(OH)<^{CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2}_{CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2}>N(OH)<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Das Dibromid entsteht aus N.N'-o-Xylylen-di-piperidin (*Hptw. Bd. XX, S. 73*) und m-Xylylenbromid oder aus N.N'-m-Xylylen-dipiperidin und o-Xylylenbromid in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **44**, 486). — Dibromid $C_{26}H_{36}N_2Br_2$. Sandiges Pulver (aus Alkohol + Äther). Schmilzt unscharf bei 170—173° (Aufschäumen). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Chloroplatinat $C_{26}H_{36}N_2Cl_2 + PtCl_4$. F: 220° (Zers.). — Dipikrat $C_{26}H_{36}N_2[O\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. F: 168—170°.

2. ***o-Xylylen-p-xylylen-diamin*** $C_{16}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<^{CH_2\cdot NH\cdot CH_2}_{CH_2\cdot NH\cdot CH_2}>C_6H_4$ (p)

o-Xylylen-p-xylylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{26}H_{38}O_2N_2 = H_2C<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>N(OH)<^{CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2}_{CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2}>N(OH)<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Das Dibromid entsteht aus N.N'-o-Xylylen-di-piperidin und p-Xylylenbromid oder aus N.N'-p-Xylylen-di-piperidin und o-Xylylenbromid in Chloroform-Lösung (SCHOLTZ, *B.* **44**, 486). — Dibromid $C_{26}H_{36}N_2Br_2$. F: 165° (Zers.). — Chloroplatinat $C_{26}H_{36}N_2Cl_2 + PtCl_4$. F: 225° (Zers.). — Dipikrat $C_{26}H_{36}N_2[O\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. F: 143—145°.

3. ***m-Xylylen-p-xylylen-diamin*** $C_{16}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4(m)<^{CH_2\cdot NH\cdot CH_2}_{CH_2\cdot NH\cdot CH_2}>C_6H_4$ (p)

m-Xylylen-p-xylylen-bis-piperidiniumhydroxyd[1]) $C_{26}H_{38}O_2N_2 = H_2C<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>N(OH)<^{CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2}_{CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2}>N(OH)<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Das Dibromid entsteht in geringer Menge neben einem amorphen Produkt beim Umsetzen von N.N'-m-Xylylen-di-piperidin mit p-Xylylenbromid oder von N.N'-p-Xylylen-di-piperidin mit m-Xylylenbromid in Chloroform-Lösung (SCHOLTZ, *B.* **44**, 484; vgl. MEISENHEIMER, STRATMANN, THEILACKER, *B.* **65** [1932], 421). — Dibromid $C_{26}H_{36}N_2Br_2$. Nadeln oder Blättchen mit $3H_2O$ (aus Methanol). F: 246° (M., St., Th.), 244° (Sch.). Verliert im Exsiccator $2H_2O$ (M., St., Th.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und kaltem Methanol, unlöslich in Chloroform (Sch.; M., St., Th.). Ebullioskopisches Verhalten in Methanol: Sch.;

[1]) Die von SCHOLTZ (*B.* **44**, 484) angenommene Stereoisomerie bei den Salzen dieses Hydroxyds besteht nach MEISENHEIMER, STRATMANN, THEILACKER (*B.* **65** [1932], 420) nicht.

M., St., Th. — Chloroaurat $C_{26}H_{36}N_2Cl_2+2AuCl_3$. F: 274° (Zers.) (Sch.). — Chloroplatinat $C_{26}H_{36}N_2Cl_2+PtCl_4$. F: 248° (Sch.). — Dipikrat $C_{26}H_{36}N_2[O\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Wird oberhalb 220° dunkel; verpufft bei 270—280° (M., St., Th.), oberhalb 300° (Sch.).

4. *Di-p-xylylen-diamin* $C_{16}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel.

Di-p-xylylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{26}H_{38}O_2N_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>N(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2}{CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2}>N(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Das Dibromid entsteht aus N.N′-p-Xylylen-di-piperidin und p-Xylylenbromid in Chloroform-Lösung (Scholtz, *B.* **44**, 486). — Dibromid $C_{26}H_{36}N_2Br_2$. Ist bei 310° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Chloroform und Alkohol, leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat $C_{26}H_{36}N_2Cl_2+PtCl_4$. Zersetzt sich bei 234°. — Dipikrat $C_{26}H_{36}N_2[O\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. F: 241° (Zers.).

5. *[Bornyleno-2′.3′:2.3-chinoxalin]* $C_{16}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von [d-Campher]-chinon mit o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung (Singh, Mazumder, *Soc.* **115**, 574). — Amorph. F: 77—78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{22,5}$: +32,4° (Alkohol; c = 1,5); $[\alpha]_D^{17}$: +29,3° (Chloroform; c = 2); $[\alpha]_D^{20}$: +33,5° (Methanol; c = 2).

7. **[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[1.4-dihydro-chinolyl-(4)]-methan** $C_{19}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel. Tritt in zwei diastereoisomeren Formen auf, die sich durch die räumliche Anordnung an dem mit * bezeichneten Kohlenstoffatom unterscheiden (Freund, Bredenberg, *A.* **407**, 53).

a) *[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[1.4-dihydro-chinolyl-(4)]-methan vom Schmelzpunkt 134—135°, Dihydrodesoxycinchonin* $C_{19}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Isodihydrodesoxycinchonin bei der elektrolytischen Reduktion von Cinchonin in 50%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode (Freund, Bredenberg, *A.* **407**, 54). — Grünliche Blättchen (aus Alkohol). Erweicht bei 100°; schmilzt unscharf bei 134—135°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Methanol, Alkohol, Aceton und Toluol. Unlöslich in Ammoniak und Alkalien, löslich in verd. Säuren und in konz. Schwefelsäure; löslich in konz. Salzsäure mit roter Farbe. $[\alpha]_D^{15}$: +256,3° (Alkohol; c = 3); $[\alpha]_D^{20}$: +250° (Alkohol; c = 4). Die wäßrig-alkoholische Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch. — Entfärbt Permanganat in Aceton-Lösung augenblicklich. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme, Silbernitrat-Lösung in der Siedehitze. Einw. von Quecksilberchlorid auf die salzsaure Lösung der Base oder von Jod auf das Monohydrojodid in wäßrig-alkoholischer Lösung führt zu Desoxycinchonin (S. 66) (F., B., *A.* **407**, 65, 67). Gibt beim Hydrieren in verd. Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium [5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[1.4-dihydro-chinolyl-(4)]-methan (S. 51) (F., B., *A.* **407**, 70). Liefert beim Erhitzen mit Natrium und Amylalkohol [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(4)]-methan (S. 52) (F., B., *A.* **407**, 68). Addiert Brom (F., B., *A.* **407**, 57). Einw. von salpetriger Säure: F., B., *A.* **407**, 62. — Schmeckt bitter. — Gibt mit Phosphormolybdänsäure in essigsaurer Lösung eine blaue Fällung. — $C_{19}H_{24}N_2+HBr$. Säulen (aus Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{19}H_{24}N_2+HI$. Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Wasser). F: 197—198°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in verd. Alkohol. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — $C_{19}H_{24}N_2+2HI$. Gelbe Säulen (aus Wasser). F: 194—195°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{19}H_{24}N_2+2HNO_3+{}^1/_2H_2O$. Säulen (aus verd. Alkohol). F: 146—147°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in heißem verdünntem Alkohol. — $C_{19}H_{24}N_2+2HCl+2SnCl_2+H_2O$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 136—137°. — $C_{19}H_{24}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 225°. — Oxalat $2C_{19}H_{24}N_2+C_2H_2O_4$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 125—126° (Zers.).

N-Acetyl-dihydrodesoxycinchonin $C_{21}H_{26}ON_2$ = $NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot C_9H_7N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dihydrodesoxycinchonin (s. o.) mit Acetanhydrid (Freund, Bredenberg, *A.* **407**, 62). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. — $C_{21}H_{26}ON_2+HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 240° bis 241°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{21}H_{26}ON_2+2HCl+PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). F: 205°.

N-Benzoyl-dihydrodesoxycinchonin $C_{26}H_{28}ON_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot C_9H_7N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Dihydrodesoxycinchonin mit Benzoylchlorid und Kalilauge (FREUND, BREDENBERG, *A.* **407**, 64). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. — $C_{26}H_{28}ON_2 + HI$. Säulen oder Würfel (aus Alkohol). F: 250—251°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser.

b) ***Öliges [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[1.4-dihydro-chinolyl-(4)]-methan, Isodihydrodesoxycinchonin*** $C_{19}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. S. 57 bei Dihydrodesoxycinchonin. — Hellgelbes Öl. Kp_{18}: 295° (FREUND, BREDENBERG, *A.* **407**, 82). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin. Leicht löslich in verd. Säuren. $[\alpha]_D^{20}$: +95,8° (Alkohol; c = 4). — Reduziert Silbernitrat in wäßrig-alkoholischer Lösung. Gibt mit Phosphormolybdänsäure eine grüngelbe Fällung. — $C_{19}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

$CH_2:CH\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N—CH\cdot CH_2\cdot HC<^{CH=CH}$ (Ring) NH / $CH=CH$

8. Stammkern $C_{20}H_{26}N_2$, s. nebenstehende Formel (?). Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (TSCHELINZEW, TRONOW, KARMANOW, Ж. **48**, 1211; *C.* **1923** III, 1087). — *B.* Aus Pyrrol und Cyclohexanon in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure (TSCH., TR., K.). — Nadeln (aus Benzol). F: 272°. Unlöslich in Salzsäure. — Liefert mit Acetylchlorid ein rotes Produkt. Bei Einw. von Propylmagnesiumjodid bilden sich 2 Mol Propan. — $C_{20}H_{26}N_2 + AgNO_3$. Unlöslich in Alkohol + Äther.

$H_2C<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>C<$ (HC=C, NH, NH, C=CH) $>C<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$ (?)

9. α-[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-pentan $C_{21}H_{28}N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

γ-Chlor-α-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-pentan, Chloräthylcinchotoxyl $C_{21}H_{27}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel (R = Cl). *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Äthylcinchotoxol (S. 127) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in Chloroform (COMANDUCCI, *C.* **1910** I, 1887). — Rotbraunes Pulver. F: 115—117°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton und Essigester, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther. — $C_{21}H_{27}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrot. Wird bei 210° braun, zersetzt sich bei höherer Temperatur. — Pikrat $C_{21}H_{27}N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. F: 130°.

$CH_2:CH\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—NH$ $CH_2\cdot CR(C_2H_5)\cdot$ (Chinolyl)

K. Stammkerne $C_nH_{2n-16}N_2$.

1. Stammkerne $C_{12}H_8N_2$.

1. ***2.2'-Azo-diphenyl, Dibenzopyridazin, Phenazon,*** Diphenylenazon $C_{12}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 222)*. *B.* Neben wenig Carbazol und 2.2'-Dibrom-diphenyl aus 2.2'-Diamino-diphenyl durch Diazotieren in bromwasserstoffsaurer Lösung und darauffolgendes Behandeln mit Cuprobromid in verd. Bromwasserstoffsäure unter Kühlung (DOBBIE, FOX, GAUGE, *Soc.* **99**, 1617).

2. ***Dibenzopyrazin, Phenazin*** $C_{12}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 223)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Bariumoxyd auf 225—230° oder mit Bariumhydroxyd auf 250° (ZERE-WITINOW, OSTROMYSSLENSKI, *B.* **44**, 2405, 2409). Durch Kochen von 2.2'-Dinitro-diphenylamin mit Zinnchlorür, konz. Salzsäure und Eisessig und nachfolgende Oxydation, z. B. mit Wasserstoffperoxyd (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1154). Beim Erhitzen von 2-Amino-diphenylamin mit 2-Nitro-diphenylamin in Gegenwart von Natriumacetat zum Sieden (KEHRMANN, HAVAS, *B.* **46**, 342). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder durch Sublimation); farblose Nadeln (aus verd. Alkohol) (Z., O.). F: 171° (Z., O.; E., ST.; K., H.). Absorptionsspektrum von Phenazin in Alkohol: HANTZSCH, *B.* **49**, 520; in Äther: KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* 47, 1886; in schwefelsaurer Lösung: K., H., GR.; K., SANDOZ, *Helv.* **1**, 277; REITZENSTEIN,

ANDRE, *J. pr.* [2] 87, 117. — Wird durch $Na_2S_2O_4$ in heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge zu 9.10-Dihydro-phenazin reduziert (SCHOLL, *M.* 39, 238). Liefert bei langsamem Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 130° 1.3-Dinitro-phenazin (K., HAV., *B.* 46, 348). — $C_{12}H_8N_2 + 2HClO_4$. Tiefrotes Krystallpulver mit bläulichem Glanz und gelbviolettbraun pleochroitische Platten (HOFMANN, METZLER, HÖBOLD, *B.* 43, 1083). Wird an der Luft schnell gelb. Wird durch Wasser hydrolysiert. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_8N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 151—153° (SASTRY, *Soc.* 109, 273). — Verbindung mit Brenzcatechin $2C_{12}H_8N_2 + C_6H_6O_2$. Hellgelbe Nadeln. F: 184° (Z., O., *B.* 44, 2407). — Verbindung mit Resorcin $2C_{12}H_8N_2 + C_6H_6O_2$. Hellgelbe Nadeln. F: 213,5° (Z., O.). — Verbindung mit Hydrochinon $2C_{12}H_8N_2 + C_6H_6O_2$. Orangegelbe Nadeln. F: ca. 232° (Zers.) (Z., O.).

Phenazin-mono-hydroxymethylat, N-Methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 225)*. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Eintragen von Dimethylsulfat in eine Lösung von Phenazin in Nitrobenzol bei 100—120° (KEHRMANN, HAVAS, *B.* 46, 343). Das Bromid entsteht aus seiner additionellen Verbindung mit dem Hydrobromid des 9-Methyl-9.10-dihydro-phenazins (s. u.) durch Oxydation mit Jod in verd. Alkohol oder in Chloroform + Wasser (HANTZSCH, *B.* 49, 514). Das Jodid erhält man aus seiner additionellen Verbindung mit dem Hydrojodid des 9-Methyl-9.10-dihydro-phenazins bei der Oxydation mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung sowie bei der Oxydation der alkoh. Lösung durch Luftsauerstoff (KEHRMANN, DANECKI, *B.* 47, 282). Aus dem Perjodid der Verbindung mit 9-Methyl-9.10-dihydro-phenazin (s. u.) entsteht das Jodid durch Versetzen der alkoh. Lösung mit sauerstoffreiem Wasser (H., *B.* 49, 515). — Absorptionsspektrum der Salze in Schwefelsäure: KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* 47, 1886; K., SANDOZ, *Helv.* 1, 277; in Alkohol: HANTZSCH, *B.* 49, 520, 521. — Beim Erhitzen des Chlorids, Bromids sowie des methylschwefelsauren Salzes auf Temperaturen etwas oberhalb 100° gehen die Salze teilweise in die additionellen Verbindungen mit den entsprechenden Salzen des 9-Methyl-9.10-dihydro-phenazins über; das Chlorid erfährt diese Umwandlung bereits beim Aufbewahren in Chloroform sowie beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung (HANTZSCH, *B.* 49, 516, 517). Bei der Einw. von Kaliumjodid auf das methylschwefelsaure Salz in verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure bildet sich das Perjodid $C_{26}H_{24}N_4I_4$ (S. 60) (KEHRMANN, DANECKI, *B.* 47, 280). Das methylschwefelsaure Salz liefert bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung das entsprechende Salz der additionellen Verbindung mit 9-Methyl-9.10-dihydro-phenazin (K., D.), bei der Reduktion mit Zinkstaub in verd. Salzsäure bei Gegenwart von Platinchlorid 9-Methyl-9.10-dihydro-phenazin (H., *B.* 49, 513). Läßt man auf die alkoh. Lösung des methylschwefelsauren Salzes Natronlauge bei Luftzutritt einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit rot und scheidet auf Zusatz von Wasser Phenazin ab (K., HAVAS, *B.* 46, 346). Bei der Einw. von trocknem Ammoniak auf die alkoh. Lösung des methylschwefelsauren Salzes unter Luftzutritt entsteht das Salz des 9-Methyl-2-amino-phenaziniumhydroxyds (Syst. No. 3719) (K., HAVAS). — Chlorid $C_{13}H_{11}N_2 \cdot Cl$. Krystallalkoholhaltige(?) hellorangefarbene Krystalle (aus Alkohol + Äther) (HANTZSCH, *B.* 49, 516). — Jodid $C_{13}H_{11}N_2 \cdot I$. Stahlblau reflektierende, dunkelbraunrote Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (KEHRMANN, DANECKI, *B.* 47, 279). Löslich in Wasser und Alkohol. Die verd. Lösungen sind goldgelb, die konzentrierten orangefarben bis rotbraun. — Dichromat $(C_{13}H_{11}N_2)_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln (K., HAVAS, *B.* 46, 344). Sehr schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{13}H_{11}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle (K., HAV.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Methylschwefelsaures Salz. Grünlichgelbe Krystalle (K., HAV., *B.* 46, 343). Löst sich in Wasser mit gelber Farbe. Die wäßr. Lösung schmeckt zuerst schwach bitter, dann heftig beißend und reizt die Schleimhäute.

Additionelle Verbindung mit 9-Methyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{26}H_{24}ON_4 = C_{13}H_{12}ON_2 + C_{13}H_{12}N_2$ [1]). Das Bromid-hydrobromid bildet sich bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 2 Mol 9-Methyl-9.10-dihydro-phenazin in Äther + Chloroform oder Benzol + Chloroform (HANTZSCH, *B.* 49, 514); analog erhält man das Jodid-hydrojodid (H.). Weitere Bildungsweisen der Salze und ihre Überführung in Salze des N-Methyl-phenaziniumhydroxyds s. o. bei diesem. — Chlorid-hydrochlorid $C_{26}H_{24}N_4Cl_2 = C_{13}H_{11}N_2 \cdot Cl + C_{13}H_{12}N_2 + HCl$. Tiefgrüne Krystalle (H., *B.* 49, 517). — $C_{26}H_{25}N_4Cl_3 = C_{13}H_{11}N_2 \cdot Cl + C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl$. Tiefgrüne Krystalle. Verliert über Natronkalk 1 Mol HCl (H., *B.* 49, 516). — Bromid-hydrobromid $C_{26}H_{24}N_4Br_2 = C_{13}H_{11}N_2 \cdot Br + C_{13}H_{12}N_2 + HBr$. Grüne Krystalle (H., *B.* 49, 514). Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Jodid-hydrojodid $C_{26}H_{24}N_4I_2 + H_2O = C_{13}H_{11}N_2 \cdot I + C_{13}H_{12}N_2 + HI + H_2O$. Dunkelgraugrüne Krystalle (KEHRMANN, DANECKI, *B.* 47, 282). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol mit bläulichgrüner Farbe (K., D.). Absorptionsspektrum in alkoh. Salzsäure: H., *B.* 49, 521. Liefert mit Jod

[1]) Zur Formulierung als monomolekulares Radikal vgl. die im *Hptw. S. 219 Anm.* zitierte Literatur.

in Alkohol das Perjodid (K., *B.* **48**, 1932). — Perjodid $C_{26}H_{24}N_4I_4 = C_{13}H_{11}N_2 \cdot I + C_{13}H_{12}N_2 + HI + 2I$. Graugrüne Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser) oder schwarzgrüne, bläulich schillernde Nadeln mit $1 C_2H_6O$ (aus Alkohol) (K., D., *B.* **47**, 280, 283; K., *B.* **48**, 1932; H., *B.* **49**, 515).

Phenazin-mono-hydroxyphenylat, N-Phenyl-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 225)*. Absorptionsspektrum in Schwefelsäure: KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 1886; K., SANDOZ, *Helv.* **1**, 277.

2.6 - Difluor - phenazin - 9 - oxyd $C_{12}H_6ON_2F_2$, Formel I. *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf p-Fluor-nitrosobenzol in Eisessig (RINKES, *C.* **1919** I, 822). — Gelbbraune Nadeln. F: 150° (Zers.). Sublimiert im Vakuum bei 110°.

2.6-Dichlor-phenazin $C_{12}H_6N_2Cl_2$, Formel II. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dichlor-phenazin-9-oxyd mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure und Krystallisation des entstandenen grünen Produkts aus Eisessig (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 93). In sehr geringer Menge bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf eine Lösung von p-Chlor-nitrosobenzol in Eisessig (B., H., *A.* **382**, 103). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig und Xylol). F: 265,5° (korr.). Sublimiert. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Eisessig und kaltem Xylol, kaum löslich in siedendem Ligroin; löslich in siedendem 99%igem Alkohol zu ca. 0,07%. Unlöslich in Alkalilaugen. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure einen grünen Niederschlag. — Gibt mit wenig konz. Salzsäure eine rote Färbung, löst sich in mehr Säure mit gelber Farbe. Wird aus der blutroten Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser gefällt.

2.6-Dichlor-phenazin-9-oxyd $C_{12}H_6ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf p-Chlor-nitrosobenzol in Eisessig bei ca. 20° (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 91). Beim Erhitzen von p-Chlor-anilin und p-Chlor-nitrobenzol mit Ätznatron auf 110—120° (B., H., *A.* **382**, 94). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 237,5° bis 238° (korr.; Zers.). Sublimiert in gelben Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Xylol, kaltem Eisessig, siedendem Alkohol und siedendem Benzol. Unlöslich in Alkalilaugen. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure ein grünes Produkt, das beim Umkrystallisieren aus Eisessig in 2.6-Dichlor-phenazin übergeht. — Löst sich in konz. Schwefelsäure und in rauchender Salpetersäure mit roter, in konz. Salzsäure mit gelber Farbe; färbt sich beim Betupfen mit konz. Salzsäure orange.

2.7 - Dichlor - phenazin - hydroxyphenylat - (9), 9 - Phenyl-2.7-dichlor-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{12}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 226)*. *B.* Zur Bildung des Chlorids vgl. BALLS, HEWITT, NEWMAN, *Soc.* **101**, 1849. — Chlorid $C_{18}H_{11}Cl_2N_2 \cdot Cl$. Absorptionsspektrum einer alkoh. Lösung: B., H., N., *Soc.* **101**, 1846.

2.6 - Dibrom - phenazin $C_{12}H_6N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dibrom-phenazin-9-oxyd durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure und Krystallisation des grünen Reaktionsprodukts aus Eisessig (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 107). — Goldgelbe Krystalle (aus Eisessig und Xylol). F: 244,5—245° (korr.). Sublimierbar. — Gibt mit Zinnchlorür und Salzsäure einen grünen Niederschlag. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

2.6-Dibrom-phenazin-9-oxyd $C_{12}H_6ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf p-Brom-nitrosobenzol in Eisessig bei ca. 20° (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 106). Beim Erhitzen von p-Brom-anilin und p-Brom-nitrobenzol mit Ätznatron auf 100—115° (B., H., *A.* **382**, 108). — Goldgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 242,5° (korr.; Zers.). Kaum löslich in Äther, schwer in Benzol, Chloroform, Alkohol und Ligroin, ziemlich leicht in heißem Eisessig und heißem Xylol. Sublimierbar. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure ein grünes Produkt, das beim Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig in 2.6-Dibrom-phenazin übergeht. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

2.6-Dijod-phenazin $C_{12}H_6N_2I_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 2.6-Dijod-phenazin-9-oxyd mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure, verdünnt mit viel Wasser, löst den entstandenen grünen Niederschlag in konz. Salpetersäure, fällt mit Wasser und krystallisiert aus siedendem Eisessig (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 117). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 235° (korr.). Leicht sublimierbar. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Eisessig und Xylol.

2.6-Dijod-phenazin-9-oxyd $C_{12}H_6ON_2I_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf p-Jod-nitrosobenzol in Eisessig bei 20—25° (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 116). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 241° (korr.; Zers.). Sublimiert unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure und folgenden Verdünnung mit Wasser einen grünen Niederschlag, der durch Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig in 2.6-Dijod-phenazin übergeführt wird. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot.

2-Nitro-phenazin $C_{12}H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf 9.10-Diacetyl-9.10-dihydro-phenazin in Eisessig auf dem Wasserbad, neben 9.10-Diacetyl-2-nitro-9.10-dihydrophenazin (KEHRMANN, HAVAS, *B.* **46**, 351). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 214°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

1.3-Dinitro-phenazin $C_{12}H_6O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei langsamem Erwärmen von Phenazin mit Salpeterschwefelsäure auf 130° (KEHRMANN, HAVAS, *B.* **46**, 348). — Strohgelbe Nadeln (aus Xylol). Zersetzt sich oberhalb 200°. Sehr schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol. — Wird durch Ammoniumhydrosulfid in Alkohol zu 1.3-Dinitro-9.10-dihydro-phenazin reduziert. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

3. ***[Dipyridino-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4-benzol], 1.5-Phenanthrolin, m-Phenanthrolin*** $C_{12}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 227*). *B.* Beim Erhitzen des Zinndoppelsalzes des m-Phenylendiamins mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 140—150° (DRUCE, *Chem. N.* **119**, 272). — Verbindung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol $C_{12}H_8N_2 + 2C_6H_3O_4N_2Cl$. *B.* Aus 1.5-Phenanthrolin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in siedendem Aceton (REITZENSTEIN, STAMM, *J. pr.* [2] **81**, 163). Graue Masse. Schwer löslich in kaltem Wasser. Gibt mit Natronlauge eine violette Färbung. — $C_{12}H_8N_2 + 2C_6H_3O_4N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Schmilzt oberhalb 300° (R., ST.).

4. ***[Dipyridino-2′.3′:1.2;3″.2″:3.4-benzol], 1.8-Phenanthrolin, p-Phenanthrolin***, Pseudophenanthrolin $C_{12}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 228*). *B.* Beim Erhitzen des Zinndoppelsalzes des p-Phenylendiamins mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 140—150° (DRUCE, *Chem. N.* **119**, 272).

2. Stammkerne $C_{13}H_{10}N_2$.

1. ***Diphenyldiazomethan*** $C_{13}H_{10}N_2 = (C_6H_5)_2C\!<\!\overset{N}{\underset{N}{\|}}$ s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 226.

2. ***3-Phenyl-indazol*** $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_4\!<\!\frac{C(C_6H_5)}{NH}\!\!>\!N$ bezw. $C_6H_4\!<\!\frac{C(C_6H_5)}{N}\!\!>\!NH$.

x.x-Dinitro-3-phenyl-indazol $C_{13}H_8O_4N_4 = N_2C_{13}H_8(NO_2)_2$. *B.* Aus x.x-Dinitro-2-amino-diphenylmethan durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und mehrstündiges Erwärmen der Reaktions-Lösung auf 50° (DUVAL, *C. r.* **154**, 781). — Krystalle (aus Pyridin). F: 324°. — Bildet ein sehr schwer lösliches Kaliumsalz.

x.x.x-Trinitro-3-phenyl-indazol $C_{13}H_7O_6N_5 = N_2C_{13}H_7(NO_2)_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus x.x.x-Trinitro-2-amino-diphenylmethan (DUVAL, *C. r.* **154**, 781). — Krystalle (aus Benzol). F: 248°. — Bildet ein sehr schwer lösliches Kaliumsalz.

3. ***N.N′-Benzenyl-o-phenylendiamin, 2-Phenyl-benzimidazol*** $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_4\!<\!\frac{N}{NH}\!\!>\!C \cdot C_6H_5$ (*S. 230*). *B.* Aus o-Phenylendiamin und Dibenzoylmethan in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (GASTALDI, CHERCHI, *G.* **43** I, 303). Beim Erwärmen von Diphenyltriketon-mono-[2-amino-anil] mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (G., CH., *G.* **43** I, 302). Neben anderen Produkten beim Kochen von β-[2-Amino-phenyl]-benzylhydrazin mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (FRANZEN, v. FÜRST, *A.* **412**, 33). Aus Benzaldehyd-[2-amino-phenylhydrazon] beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure (FR., v. FÜ., *A.* **412**, 28). Aus 1-Anilino-2-phenyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und

rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 44). — Nadeln (aus Benzol), Tafeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 294° (G., CH.), 287—288° (FR., v. FÜ.), 286° (FI.). — $C_{13}H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 343° (G., CH.). — Hydrojodid. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Ist bei ca. 248° völlig zersetzt (FR., v. FÜ.).

1.2-Diphenyl-benzimidazol $C_{19}H_{14}N_2 = C_6H_4 <\begin{smallmatrix}N\\N(C_6H_5)\end{smallmatrix}> C \cdot C_6H_5$ *(S. 232)*. *B.* Beim Erwärmen von 2-Benzamino-diphenylamin mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (WOLFF, *A.* **394**, 67). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111°. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 260° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Salzsäure.

1-Anilino-2-phenyl-benzimidazol $C_{19}H_{15}N_3 = C_6H_4 <\begin{smallmatrix}N\\N(NH \cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}> C \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 104. — *B.* Aus o-Amino-azobenzol und Benzaldehyd in Eisessig + Salzsäure (D: 1,19) (WITT, *B.* **46**, 2559). Aus 1-Anilino-5-amino-2-phenyl-benzimidazol durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol (F., *J. pr.* [2] **107** [1924], 42). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 211° (F.); zersetzt sich bei 215° (W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser, Benzol und Chloroform (F.). — Färbt sich am Licht bräunlich (F.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° 2-Phenyl-benzimidazol und Anilin (F.). — Pikrat $C_{19}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen. Zersetzt sich bei 199° (F.). Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol. — Pikrolonat $C_{19}H_{15}N_3 + C_{10}H_8O_5N_4$. Blaßgrüne Prismen. Zersetzt sich bei ca. 220° (F.).

1-Phenylnitrosamino-2-phenyl-benzimidazol $C_{19}H_{14}ON_4 = C_6H_4 <\begin{smallmatrix}N\\N[N(NO) \cdot C_6H_5]\end{smallmatrix}> C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Anilino-2-phenyl-benzimidazol und Natriumnitrit in Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 44). — Blaßgrüne Spieße (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 137°.

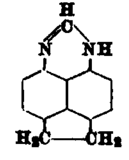
4. ***2-Phenyl-9-aza-indolenin***, „2-Phenyl-pyrimidazol" $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, *B.* **59** [1926], 2049; Ж. **58** [1926], 1160. — *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 2-Amino-pyridin und ω-Brom-acetophenon in Alkohol (PALAZZO, MAROGNA, *R. A. L.* [5] **21** II, 517; *G.* **43** I, 50; TSCH., *B.* **59**, 2051). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 135° (P., M.), 140° (TSCH.).

HC=CH—N——CH
HC=CH—C=N—C·C₆H₅

5. ***N.N'-Fluorenyliden-hydrazin, Hydrazifluoren*** $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel.

Hydrazifluoren-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{19}H_{18}O_4N_2 = \begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix}N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5\\N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Azodicarbonsäurediäthylester und Diphenylendiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 252) in Benzol + Äther (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1965). — Prismen (aus Benzol + Äther). F: 138—139°. Leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther. — Beim Erhitzen auf 150—180° entsteht Fluorenonhydrazon-N.N-dicarbonsäurediäthylester. Gibt beim Kochen mit starker Salzsäure Fluorenon und Hydrazin-N.N'-dicarbonsäurediäthylester. Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat in Alkohol + Äther Fluorenonhydrazon-N-carbonsäureäthylester.

6. ***6.7-Äthylen-perimidin, Aceperimidin*** $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5.6-Diamino-acenaphthen mit Ameisensäure in absol. Alkohol (SACHS, MOSEBACH, *B.* **44**, 2861). — Grünbraune, metallischglänzende Schuppen (aus Alkohol). F: 285°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.



3. Stammkerne $C_{14}H_{12}N_2$.

1. ***5(bezw. 6)-Methyl-2-phenyl-benzimidazol*** $C_{14}H_{12}N_2$, Formel I bezw. II *(S. 240)*. *B.* Beim Eintragen einer alkoh. Lösung von 4-Benzalhydrazino-3-amino-toluol in kalte verdünnte Salzsäure (FRANZEN, MONDLANGE, *A.* **414**, 193). Beim Kochen von N'-Benzyl-N-[2-amino-4-methyl-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure mit verd. Schwefelsäure (FR., M., *A.* **414**, 192).

I. CH₃·C₆H₃<N/NH>C·C₆H₅ II. CH₃·C₆H₃<NH/N>C·C₆H₅

Beim Erhitzen von 1-p-Toluidino-6-methyl-2-phenyl-benzimidazol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 180—190° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 22). — Nadeln (aus Benzol). F: 240° (FR., M.; FI.).

1-p-Toluidino-6-methyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{21}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 242*). F: 220° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 22; F. STAUBER, Dissertation [Erlangen 1923]). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 5(bezw. 6)-Methyl-2-phenyl-benzimidazol.

$CH_3\cdot C_6H_3<{N(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3) \atop N}>C\cdot C_6H_5$

5(bezw. 6)-Methyl-2-[2-chlor-phenyl]-benzimidazol $C_{14}H_{11}N_2Cl$, Formel I bezw. II (*S. 242*). *B.* Beim Erhitzen von 1-p-Toluidino-6-methyl-2-[2-chlor-phenyl]-benzimidazol mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 180—190° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 23). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. — Pikrat $C_{14}H_{11}N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 189°.

I. $CH_3\cdot C_6H_3<{N \atop NH}>C\cdot C_6H_4Cl$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<{NH \atop N}>C\cdot C_6H_4Cl$

1-p-Toluidino-6-methyl-2-[2-chlor-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{18}N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-p-Toluolazo-4-amino-toluol und 2-Chlor-benzaldehyd mit Alkohol und Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 22). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 195°. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 180—190° 5(bezw. 6)-Methyl-2-[2-chlor-phenyl]-benzimidazol. — Pikrat $C_{21}H_{18}N_3Cl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 178—179°.

$CH_3\cdot C_6H_3<{N(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3) \atop N}>C\cdot C_6H_4Cl$

1-p-Tolylnitrosamino-6-methyl-2-[2-chlor-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{17}ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-p-Toluidino-6-methyl-2-[2-chlor-phenyl]-benzimidazol und Natriumnitrit in Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 23). — Gelbgrünliche Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 124°. — Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure sowie beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig das Ausgangsprodukt zurück.

$CH_3\cdot C_6H_3<{N[N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3] \atop N}>C\cdot C_6H_4Cl$

1-p-Toluidino-6-methyl-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{18}O_2N_4$, Formel III (*S. 242*). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 180—200° 5(bezw. 6)-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 25). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 182°.

III. $CH_3\cdot C_6H_3<{N(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3) \atop N}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ IV. $CH_3\cdot C_6H_3<{N[N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3] \atop N}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

1-p-Tolylnitrosamino-6-methyl-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{17}O_3N_5$, Formel IV. Gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 130° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107**, [1924], 25).

1-p-Toluidino-6-methyl-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{18}O_2N_4$, Formel III (s. o.) (*S. 242*). Graugelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 224—225° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 24). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 180—200° 5(bezw. 6)-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-benzimidazol. — Pikrat. Zersetzt sich bei 174°.

1-p-Tolylnitrosamino-6-methyl-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{17}O_3N_5$, Formel IV (s. o.). Grünlichschimmernde Platten (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 120° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 24).

1-p-Toluidino-6-methyl-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{18}O_2N_4$, Formel III (s. o.) (*S. 242*). Gelbe Krystalle (aus Pyridin) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 26). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 180—200° 5(bezw. 6)-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol. Liefert mit Natriumnitrit und Eisessig ein wenig beständiges Nitrosamin.

2. ***2.6-Dimethyl-phenazin*** $C_{14}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben 2.6-Dimethyl-phenazin-9-oxyd und anderen Produkten bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf p-Nitroso-toluol in Eisessig (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 123). Aus 2.6-Dimethyl-phenazin-9-oxyd durch Kochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure und Erhitzen des grünen Reaktionsprodukts mit verd. Alkalilauge (B., H., *A.* **382**, 126). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162,5—163° (korr.). Sublimiert unzersetzt. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und heißem Ligroin, leicht in siedendem Petroläther,

ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in siedendem Wasser. — Löst sich in verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe, in 45%iger Schwefelsäure mit dunkelorangeroter Farbe.

2.6 - Dimethyl - phenazin - 9 - oxyd $C_{14}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf p-Nitroso-toluol in Eisessig bei 20—25° (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 121, 125). — Goldgelbe Nadeln. F: 204° bis 205° (korr.). Sublimierbar. Mit Wasserdampf nur spurenweise flüchtig. Leicht löslich in Eisessig, heißem Alkohol und heißem Ligroin, ziemlich schwer in Äther, schwer in heißem Petroläther und in siedendem Wasser mit strohgelber Farbe; die kalte farblose wäßrige Lösung zeigt schwache gelbgrüne Fluorescenz. Löst sich in konz. Salzsäure mit tiefgoldgelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure einen grünen Niederschlag, der beim Erhitzen mit verd. Alkalilauge in 2.6-Dimethyl-phenazin übergeht.

2.6 - Dimethyl - phenazin - bis - [hydroxy - p - tolylat] - (9.10) $C_{28}H_{28}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chloroplatinat entsteht aus dem Dichlorid-dihydrochlorid der additionellen Verbindung mit 9.10-Di-p-tolyl-2.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenazin (s. u.) durch Oxydation mit Eisenchlorid und Fällung mit Platinchlorwasserstoffsäure (KEHRMANN, MICEWICZ, *B.* **45**, 2648). — $C_{28}H_{26}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Dunkelbraune Krystalle.

Additionelle Verbindung mit 9.10-Di-p-tolyl-2.6-dimethyl-9.10-dihydrophenazin $C_{56}H_{54}O_2N_4 = C_{28}H_{28}O_2N_2 + C_{28}H_{26}N_2$ *(S. 244)*. *B.* Das Dichlorid-dihydrochlorid entsteht bei Oxydation von Di-p-tolylamin mit Natriumdichromat in Eisessig und folgendem Ansäuern mit Salzsäure (KEHRMANN, MICEWICZ, *B.* **45**, 2646). — Bei der Oxydation des Dichlorid-dihydrochlorids mit Eisenchlorid erhält man das entsprechende Salz des 2.6-Dimethyl-phenazin-bis-[hydroxy-p-tolylats]-(9.10). — Dichlorid $C_{56}H_{52}N_4Cl_2 = C_{28}H_{26}N_2Cl_2 + C_{28}H_{26}N_2$. Grün. — Dichlorid-dihydrochlorid $C_{56}H_{54}N_4Cl_4 = C_{28}H_{26}N_2Cl_2 + C_{28}H_{26}N_2 + 2HCl$. Grüne Nadeln. Geht beim Auflösen in warmem Wasser in das Dichlorid über.

3. ***2.7-Dimethyl-phenazin*** $C_{14}H_{12}N_2$, Formel I.

2.7 - Dimethyl - phenazin - hydroxyphenylat - (10), 10 - Phenyl - 2.7 - dimethyl-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{18}ON_2$, Formel II *(S. 244)*. *B.* {Das Eisenchlorid-Doppelsalz .... (KEHRMANN, WETTER, *B.* **31**, 975)}; ORLOW, Ж. **42**, 945; *C.* **1910** II, 1761).

4. ***2-Methyl-[acenaphtheno-4'.5':4.5-imidazol]*** $C_{14}H_{12}N_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 4-Nitro-5-acetamino-acenaphthen bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in siedendem verdünntem Alkohol (SACHS, MOSEBACH, *B.* **44**, 2856). — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. Schwach rötliche Krystalle. — $C_{14}H_{12}N_2 + HNO_3$. Schmilzt bei 320°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $2C_{14}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren.

4. 3.5-Diphenyl-Δ^2-pyrazolin $C_{15}H_{14}N_2$ = H_2C——$C \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot N$

B. Aus Benzalacetophenon bei der Einw. von Hydrazinhydrat in Alkohol (KISHNER, Ж. **47**, 1102; *C.* **1916** I, 1063). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Oxydiert sich sehr rasch an der Luft. Gibt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und platiniertem Ton 1.2-Diphenyl-cyclopropan. — $C_{15}H_{14}N_2 + HCl$. Tafeln (aus Methanol). F: 220—221° (Zers.).

3.5 - Diphenyl - Δ^2 - pyrazolin - carbonsäure - (1) - amid $C_{16}H_{15}ON_3$ = H_2C——$C \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot HC \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot N$. *B.* Beim Erhitzen der beiden farblosen Benzalacetophenon-semicarbazone (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 262) auf 200° (HEILBRON, WILSON, *Soc.* **103**, 1511). — Blättchen (aus Alkohol). F: 189°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln

außer heißem Alkohol und Chloroform. Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: H., W., *Soc.* **103**, 1505. — Wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalilaugen nicht angegriffen. — Pikrat $C_{16}H_{15}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°.

3.5 - Diphenyl - Δ^2 - pyrazolin - carbonsäure - (1) - anilid $C_{22}H_{19}ON_3$ = $\begin{array}{l} H_2C \text{———} C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus den beiden farblosen Semicarbazonen des Benzalacetophenons (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 262) bei 1-stdg. Kochen mit Anilin (HEILBRON, WILSON, *Soc.* **103**, 1511). Aus den beiden Phenylsemicarbazonen des Benzalacetophenons (Ergw. Bd. XI/XII, S. 240) beim Kochen mit Anilin sowie beim Erwärmen mit 25%iger Salzsäure (H., W., *Soc.* **103**, 1514). — Prismen (aus Methanol + Benzol). F: 169°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol. Absorptionsspektrum einer alkoh. Lösung: H., W., *Soc.* **103**, 1505. — Wird durch konz. Salzsäure sowie durch siedende Alkalilauge nicht angegriffen.

1 - Nitroso - 3.5 - diphenyl - Δ^2 - pyrazolin $C_{15}H_{13}ON_3$ = $\begin{array}{l} H_2C \text{———} C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(NO)\cdot N \end{array}$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 3.5-Diphenyl-Δ^2-pyrazolin-hydrochlorid in verd. Alkohol + Methanol (KISHNER, Ж. **47**, 1104; *C.* **1916** I, 1063). — Goldgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 140° (Zers.).

1.3 - Diphenyl - 5 - [3 - nitro - phenyl] - Δ^2 - pyrazolin $C_{21}H_{17}O_2N_3$ = $\begin{array}{l} H_2C \text{———} C\cdot C_6H_5 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ *(S. 246). B.* Bei kurzem Kochen von ω-[3-Nitro-benzal]-acetophenon mit Phenylhydrazin in Eisessig (BODFORSS, *B.* **49**, 2807). {Beim Kochen von ω-[3-Nitro-benzal]-acetophenon-phenylhydrazon mit Eisessig (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4426}; vgl. dazu B.). — Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig). F: 149° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, etwas schwerer in Eisessig; die Lösungen sind gelb (B.). — Gibt bei der Oxydation mit Silbernitrat in siedendem Alkohol 1.3-Diphenyl-5-[3-nitro-phenyl]-pyrazol (B.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Salpetersäure oder Wasserstoffperoxyd zuerst eine grüne, dann eine dunkelblaue Färbung (B.).

5. Stammkerne $C_{17}H_{18}N_2$.

1. ***5 - Phenyl - 3 - β - phenäthyl - Δ^2 - pyrazolin*** $C_{17}H_{18}N_2$ = $\begin{array}{l} H_2C \text{——} C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-{α-phenyl-β-[5-phenyl-Δ^2-pyrazolinyl-(3)]-äthyl}-hydrazin (Syst. No. 3783) (KISHNER, Ж. **47**, 1841; *C.* **1916** II, 318, 320). — Kp_{10}: 222°. D_4^{20}: 1,0625. n_D^{20}: 1,5874. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in Gegenwart von platiniertem Ton 1-Phenyl-2-β-phenäthyl-cyclopropan. — Hydrochlorid. Öl. Sehr schwer löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft violett.

2. ***5(bezw. 6)-tert.-Butyl-2-phenyl-benzimidazol*** $C_{17}H_{18}N_2$, Formel I bezw. II.

1 - [4 - tert. - Butyl - phenyl] - 6 - tert. - butyl - 2 - phenyl - benzimidazol $C_{27}H_{30}N_2$, Formel III. *B.* Aus 6-Amino-3.4'-di-tert.-butyl-diphenylamin bei der Umsetzung mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung und folgenden Luftoxydation (MALHERBE, *B.* **52**, 324). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°.

$(CH_3)_3C\cdot C_6H_3<{N \atop NH}>C\cdot C_6H_5$ (I.) $(CH_3)_3C\cdot C_6H_3<{NH \atop N}>C\cdot C_6H_5$ (II.) $(CH_3)_3C\cdot C_6H_3<{N[C_6H_4\cdot C(CH_3)_3] \atop N}>C\cdot C_6H_5$ (III.)

6. Stammkerne $C_{19}H_{22}N_2$.

1. ***Bis-[2-methyl-indolinyl-(5)]-methan, 5.5'-Methylen-bis-[2-methyl-indolin]*** $C_{19}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot HC<{CH_2 \atop NH}>C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_3<{CH_2 \atop NH}>CH\cdot CH_3$

5.5' - Methylen - bis - [1.2 - dimethyl - indolin] $C_{21}H_{26}N_2$ = $CH_3\cdot HC<{CH_2 \atop N(CH_3)}>C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_3<{CH_2 \atop N(CH_3)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-indolin und Formaldehyd in salzsaurer Lösung (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2616). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 120° nach vorherigem Erweichen. Schwer löslich in Alkohol.

2. ***5-Vinyl-2-lepidyl-chinuclidin, [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan, ms-Dihydrocinchen*** $C_{19}H_{22}N_2$, Formel I.

a) ***[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan vom Schmelzpunkt 90—92° (sterisch dem Cinchonin entsprechend), Desoxycinchonin*** $C_{19}H_{22}N_2$, Formel I (s. o.) *(S. 249)*. *B.* Aus Dihydrodesoxycinchonin (S. 57) bei der Oxydation mit Quecksilberchlorid in salzsaurer Lösung (FREUND, BREDENBERG, *A.* **407**, 67). Das Dihydrojodid entsteht bei der Einw. von Jod auf Dihydrodesoxycinchonin-monohydrojodid in verd. Alkohol (FR., BR., *A.* **407**, 65). — Säulen (aus Ligroin). F: 89—90° (FR., BR.), 91° (RABE, *A.* **373**, 105). Ziemlich schwer löslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser (FR., BR.). $[\alpha]_D^{18}$: +180° (99%iger Alkohol; c = 2); $[\alpha]_D^{18}$: +194,3° (Chloroform; c = 2) (R.). Fluoresciert in schwefelsaurer Lösung im Sonnenlicht blauviolett (R., MARSCHALL, *A.* **382**, 364). — $C_{19}H_{22}N_2$ + HI. Krystalle (aus Alkohol). F: 213—214° (FR., BR.). — $C_{19}H_{22}N_2$ + 2HI. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 204—205° (FR., BR.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 259—260° (Zers.) (FR., BR.).

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-chlormethan, Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CHCl\cdot C_9H_6N$ *(S. 250)*. *B.* Zur Bildung aus Cinchonin-monohydrochlorid vgl. RABE, *A.* **373**, 101. — $[\alpha]_D^{18}$: +49,8° [99%iger Alkohol; c = 2 (wasserhaltige Verbindung)], +55,7° [99%iger Alkohol; c = 2 (wasserfreie Verbindung)], +62,2° [Chloroform; c = 2 (wasserfreie Verbindung)] (R.). Absorptionsspektrum von Cinchoninchlorid in alkoh. Lösung und in mindestens 2 Mol Salzsäure enthaltender Lösung: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **99**, 1261. — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{24}$: +49,5° (Wasser; c = 1,6) (R.).

b) ***[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan vom Schmelzpunkt 61° (sterisch dem Cinchonidin entsprechend), Desoxycinchonidin*** $C_{19}H_{22}N_2$, Formel I (s. o.) *(S. 250)*. $[\alpha]_D^{18}$: —29,9° (99%iger Alkohol; c = 2), —19,7° (Chloroform; c = 2) (RABE, *A.* **373**, 107). Fluoresciert in schwefelsaurer Lösung im Sonnenlicht blauviolett (R., MARSCHALL, *A.* **382**, 364).

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-chlormethan, Cinchonidinchlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CHCl\cdot C_9H_6N$ *(S. 250)*. *B.* Zur Bildung aus Cinchonidin-monohydrochlorid vgl. RABE, *A.* **373**, 103. — $[\alpha]_D^{18}$: +78,2° (99%iger Alkohol; c = 2), +90,9° (Chloroform; c = 2). — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{24}$: +24,2° (Wasser; c = 1,6).

7. **Bis-[2.3.3-trimethyl-indolinyl-(5)]-methan, 5.5'-Methylen-bis-[2.3.3-trimethyl-indolin]** $C_{23}H_{30}N_2$, s. nebenstehende Formel.

5.5'-Methylen-bis-[1.1.2.3.3-pentamethyl-indoliniumhydroxyd] $C_{27}H_{42}O_2N_2$ = $CH_3\cdot HC<\frac{C(CH_3)_2}{N(CH_3)_2(OH)}>C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_3<\frac{C(CH_3)_2}{N(CH_3)_2(OH)}>CH\cdot CH_3$. — Dijodid $C_{27}H_{40}N_2I_2$. *B.* Aus 1.2.3.3-Tetramethyl-indolin bei der Einw. von Formaldehyd in saurer Lösung und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Methyljodid (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2620). Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung.

L. Stammkerne $C_nH_{2n-18}N_2$.

1. **9-Diazo-fluoren, Diphenylen-diazomethan** $C_{13}H_8N_2 = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}>C<\frac{N}{N}$ s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 252.

2. Stammkerne $C_{14}H_{10}N_2$.

1. ***Stammkern*** $C_{14}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 252)*. Vgl. dazu 1(CH_2).2-Benzylen-benzimidazol, S. 67.

2. ***Stammkern*** $C_{14}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel.

Dianthranilchlorid $C_{14}H_8N_2Cl_2 = C_6H_4<\frac{CCl:N}{N:CCl}>C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von Dianthranilid $C_6H_4<\frac{CO\cdot NH}{NH\cdot CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 3595) mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (SCHROETER, *B.* **52**, 2225 Anm.). — Krystalle (aus Benzol). F: 220°.

3. ***1(CH₂).2-Benzylen-benzimidazol*** $C_{14}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 253*). Die Umformulierung der Verbindung von THIELE, FALK (*A.* **347**, 125) durch BETRABET, CHAKRAVARTI (*C.* **1930** II, 3025) ist in Unkenntnis der Arbeit von BISTRZYCKI, SCHMUTZ (*A.* **415**, 11) erfolgt, die eine Verbindung mit gleichen Eigenschaften aus Phthalid und o-Phenylendiamin erhielten (s. u.). Eine von BE., CH. ebenfalls aus Phthalid und o-Phenylendiamin erhaltene und als $1(CH_2)$.2-Benzylen-benzimidazol formulierte Verbindung zeigt jedoch abweichende Eigenschaften. Eine Klärung dieser Unstimmigkeiten kann nur durch neue experimentelle Untersuchungen geschaffen werden.

N≡C, N, CH_2

B. Beim Erhitzen von salzsaurem o-Phenylendiamin und Phthalid auf 180—200° (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 11). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212—213°. Sehr schwer löslich in Äther, Ligroin und Petroläther, ziemlich leicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — Pikrat $C_{14}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 243,5°.

4. ***[Indolo-3′.2′:2.3-indol], Dindol*** $C_{14}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.2′-Dinitro-benzil mit Zinn und alkoh. Salzsäure (GOLUBEW, Ж. **16**, 577; *B.* **17** Ref., 581; vgl. KLIEGL, HAAS, *B.* **44**, 1213) oder mit Zinkstaub in warmer Essigsäure (HELLER, *B.* **50**, 1203). — Tafeln (aus Aceton). Sublimiert gegen 250° (G.). Beginnt bei ca. 250° sich zu färben und schmilzt gegen 375° (unkorr.) (HE.). Löslich in Aceton und heißem Essigester, schwer löslich in den übrigen Lösungsmitteln (HE.). — Wird durch Kaliumpermanganat in Aceton oxydiert (HE.). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,3) eine blaue Färbung (HE.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichbraun (HE.).

NH, C, C, NH

RUGGLI (*B.* **50**, 891) beschrieb als Dindol eine Verbindung, die beim Kochen von 3-Brom-2-[2-amino-phenyl]-indol mit alkoh. Kalilauge erhalten wurde, sich bei 320° bis 325° zersetzt und mit Salpetersäure unter Braunfärbung verharzt. Dieser Substanz kommt nach RUGGLI, ZAESLIN (*Helv.* **18** [1935], 848) eine andere Konstitution zu.

3. Stammkerne $C_{15}H_{12}N_2$.

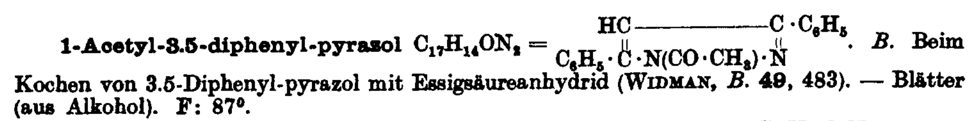
1. ***3.4(bezw. 4.5)-Diphenyl-pyrazol*** $C_{15}H_{12}N_2$ = $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ / $HC\cdot NH\cdot N$ bezw. $C_6H_5\cdot C$=$C\cdot C_6H_5$ / $HC{:}N\cdot NH$. *B.* Aus ms-Formyl-desoxybenzoin bei der Einw. von Hydrazinhydrat in warmem Alkohol oder Eisessig (WISLICENUS, RUTHING, *A.* **379**, 256). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 154—155°.

1.4.5-Triphenyl-pyrazol $C_{21}H_{16}N_2$ = $C_6H_5\cdot C$=$C\cdot C_6H_5$ / $HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_5$ (*S. 253*). *B.* Aus ms-Formyl-desoxybenzoin beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels (WISLICENUS, RUTHING, *A.* **379**, 257). Beim Erwärmen von ms-Anilinomethylen-desoxybenzoin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 182) mit Phenylhydrazin in Alkohol (W., R.). — F: 210—211°.

1-[4-Brom-phenyl]-4.5-diphenyl-pyrazol $C_{21}H_{15}N_2Br$ = $C_6H_5\cdot C$=$C\cdot C_6H_5$ / $HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei kurzem Kochen von ms-Formyl-desoxybenzoin mit 4-Brom-phenylhydrazin in wenig Alkohol (WISLICENUS, RUTHING, *A.* **379**, 257). — Krystalle (aus Alkohol). F: 182—183°.

2. ***3.5-Diphenyl-pyrazol*** $C_{15}H_{12}N_2$ = HC——$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N$ (*S. 253*). *B.* Aus ω-Brom-ω-benzal-acetophenon bei der Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat (REYNOLDS, *Am.* **44**, 324). Aus ω-[α-Diäthylamino-benzal]-acetophenon und Hydrazinhydrat in siedender alkoholischer Lösung (ANDRÉ, *C. r.* **155**, 54; *A. ch.* [8] **29**, 588). Aus 4-Oxy-3.5-diphenyl-Δ^2-pyrazolin bei der Einw. von siedender Natriummethylat-Lösung (WIDMAN, *B.* **49**, 482, 2782). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: ROSANOW, Ж. **48**, 1227; *C.* **1923** III, 1080. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{15}H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Schwefelgelbe Prismen. F: 135,5° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1347).

1.3.5-Triphenyl-pyrazol $C_{21}H_{16}N_2$ = HC——$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ (*S. 254*). *B.* Aus α-Phenyl-α′-benzoyl-äthylenoxyd und Phenylhydrazin in Eisessig (WIDMAN, *B.* **49**, 481). — F: 138—138,5°.



1-Acetyl-3.5-diphenyl-pyrazol $C_{17}H_{14}ON_2$ = $HC \longrightarrow C \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot C \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Diphenyl-pyrazol mit Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* **49**, 483). — Blätter (aus Alkohol). F: 87°.

5(bezw. 3)-Phenyl-3(bezw. 5)-[3-nitro-phenyl]-pyrazol $C_{15}H_{11}O_2N_3$ = $HC \text{—} C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ / $C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot N$ bezw. $HC{=}C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ / $C_6H_5 \cdot C{:}N \cdot NH$. *B.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf ω-[3-Nitro-α-oxy-benzal]-acetophenon in siedendem Alkohol (BODFORSS, *B.* **49**, 2806) sowie auf α-[3-Nitro-phenyl]-α'-benzoyl-äthylenoxyd (B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°. Löslich in konz. Schwefelsäure und Salzsäure; fällt aus den Lösungen beim Verdünnen mit Wasser aus.

1.3-Diphenyl-5-[3-nitro-phenyl]-pyrazol $C_{21}H_{15}O_2N_3$ = $HC{=}C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ / $C_6H_5 \cdot C{:}N \cdot N \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf ω-[3-Nitro-α-oxy-benzal]-acetophenon oder auf α-[3-Nitro-phenyl]-α'-benzoyl-äthylenoxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur (BODFORSS, *B.* **49**, 2807). Aus 1.3-Diphenyl-5-[3-nitro-phenyl]-Δ^2-pyrazolin bei der Oxydation mit Silbernitrat in siedendem Alkohol (B., *B.* **49**, 2808). Aus 4-Oxy-1.3-diphenyl-5-[3-nitro-phenyl]-Δ^2-pyrazolin beim Erwärmen mit überschüssigem Benzoylchlorid in Pyridin (B., *B.* **49**, 2811). — Prismen (aus Methanol). F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

1-Acetyl-5(oder 3)-phenyl-3(oder 5)-[3-nitro-phenyl]-pyrazol $C_{17}H_{13}O_3N_3$ = $HC \text{—} C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ / $C_6H_5 \cdot C \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N$ oder $HC{=}C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ / $C_6H_5 \cdot C{:}N \cdot N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5(bezw. 3)-Phenyl-3(bezw. 5)-[3-nitro-phenyl]-pyrazol mit Essigsäureanhydrid (BODFORSS, *B.* **49**, 2806). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

3. ***4.5-Diphenyl-imidazol, 4.5-Diphenyl-glyoxalin*** $C_{15}H_{12}N_2$ = $C_6H_5 \cdot C \text{—} N$ / $C_6H_5 \cdot C \cdot NH$ $\rangle CH$ (*S. 255*). *B.* Beim Kochen von 2-Mercapto-4.5-diphenyl-Δ^2-imidazolin, Bis-[4.5-diphenyl-imidazyl-(2)]-disulfid oder 4.5-Diphenyl-imidazolthion-(2) mit verd. Salpetersäure (BILTZ, KREBS, *A.* **391**, 201, 203).

1.4.5-Triphenyl-imidazol $C_{21}H_{16}N_2$ = $C_6H_5 \cdot C \text{—} N$ / $C_6H_5 \cdot C \cdot N(C_6H_5)$ $\rangle CH$. *B.* Beim Erhitzen von ms-Formylanilino-desoxybenzoin mit konz. Ammoniak im Rohr auf 210—220° (EVEREST, MCCOMBIE, *Soc.* **99**, 1751). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 172°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Ist unzersetzt destillierbar. — $2C_{21}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus verd. Essigsäure). — Pikrat $C_{21}H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 215°.

4. ***2-Methyl-3-phenyl-chinoxalin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von Acetylbenzoyl mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Natriumacetat in Eisessig (v. AUWERS, *B.* **50**, 1182). Aus α-Oxy-propiophenon und o-Phenylendiamin in siedendem Eisessig (v. AU.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 57—58°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe.

(Formel: N, $\cdot C_6H_5$, N, $\cdot CH_3$)

5. ***2-Styryl-benzimidazol*** $C_{15}H_{12}N_2$ = $C_6H_4 \langle {N \atop NH} \rangle C \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$.

5(bezw. 6)-Nitro-2-styryl-benzimidazol $C_{15}H_{11}O_2N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus N.N'-Dicinnamoyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer

I. $O_2N \cdot C_6H_3 \langle {N \atop NH} \rangle C \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$ II. $O_2N \cdot C_6H_3 \langle {NH \atop N} \rangle C \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$

Natronlauge oder durch Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure + Eisessig (KYM, JURKOWSKI, *B.* **49**, 2686). Beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Nitro-2-methyl-benzimidazol mit Benzaldehyd auf 200—230° (K., J., *B.* **49**, 2690; K., D.R.P. 288190; *C.* **1915** II, 1268; *Frdl.* **12**, 138). — Krystallwasserhaltige gelbe Nadeln (aus wäßr. Pyridin). Schmilzt im Krystallwasser bei 90—95° (K., J.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in kalter verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe (K., J.). — Wird durch Zinn in siedender konzentrierter Salzsäure zu 5(bezw. 6)-Amino-2-styryl-benzimidazol reduziert (K., J.; K.). — Färbt Baumwolle blaßgelb (K., J.). — Natriumsalz. Ziegelrote Nadeln. Bei Luftabschluß haltbar (K., J.). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 290—292° (K.).

5(bezw. 6) - Nitro - 2 - [4 - nitro - styryl] - benzimidazol $C_{15}H_{10}O_4N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_3 < \substack{N \\ NH} > C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 5(bezw. 6)-Nitro-2-methyl-benzimidazol und 4-Nitro-benzaldehyd bei 170—210° (KYM, JURKOWSKI, *B.* **49**, 2690; K., D.R.P. 288190; *C.* **1915** II, 1268; *Frdl.* **12**, 138). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: oberhalb 300° (K., J.; K.). Fast unlöslich in heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in heißem Pyridin (K., J.). Löst sich in alkoh. Natronlauge, konz. Schwefelsäure und alkoh. Salzsäure. — Wird durch Zinn und alkoh. Salzsäure zu 5(bezw. 6)-Amino-2-[4-amino-styryl]-benzimidazol reduziert (K., J.; K.). — Färbt Baumwolle orangegelb (K., J.). — Natriumsalz. Zinnoberrote Nadeln (K., J.). — $C_{15}H_{10}O_4N_4 + HCl$. Gelber Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol (K., J.).

6. ***2.3(CH₂) - Benzylen - 3.4 - dihydro - chinazolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N-[2-Amino-benzyl]-phthalimidin mit konz. Jodwasserstoffsäure oder rauchender Salzsäure im Rohr auf 165—170° (GABRIEL, *B.* **45**, 723). Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-phthalimid in Eisessig mit Zinn und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (G., *B.* **45**, 719). Aus dem Chlorostannat des 2.3(CO)-Benzoylen-3.4-dihydro-chinazolins beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure (G., *B.* **45**, 719). — Gelbliche Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 162—164°. Ist im Vakuum destillierbar. — $C_{15}H_{12}N_2 + HCl$. Schuppen. Zersetzt sich von 230° an. — $2C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braune Krystalle.

7. ***1.4 - Dihydro - [indolo - 3'.2' : 2.3 - chinolin], Dihydrochindolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chindolin (S. 74) durch Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (FICHTER, ROHNER, *B.* **43**, 3497). — Krystalle (aus absol. Äther + Petroläther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 172°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Toluol. — Geht an der Luft bei langsamem Erhitzen für sich sowie beim Erwärmen mit Lösungsmitteln in Chindolin über. Gibt mit Methyljodid in Wasserstoff-Atmosphäre das Hydrojodid des N(Ch)-Methyl-dihydrochindolins. Liefert mit Acetanhydrid bei Zimmertemperatur N(Ch)-Acetyl-dihydrochindolin, beim Kochen N.N'-Diacetyl-dihydrochindolin. — $C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

N(Ch) - Methyl - dihydrochindolin $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Dihydrochindolin und Methyljodid in Wasserstoff-Atmosphäre (FICHTER, ROHNER, *B.* **43**, 4398). Das Stannochlorid-Doppelsalz erhält man durch Reduktion von Chindolinjodmethylat (S. 74) mit Zinn und Salzsäure (F., R.). — Die freie Base ist unbeständig und geht an der Luft in das Carbonat des Chindolinhydroxymethylats über. — $C_{16}H_{14}N_2 + HI$. Gelbe Krusten. Zersetzt sich beim Erwärmen. — $C_{16}H_{14}N_2 + HClO_4$. Goldglänzende Blättchen. — $C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + SnCl_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

N(Ch)-Acetyl-dihydrochindolin $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf Dihydrochindolin bei Zimmertemperatur (FICHTER, ROHNER, *B.* **43**, 3497). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Gibt in Eisessig mit überschüssigem Brom ein gelbes Perbromid, das beim Aufbewahren im Exsiccator sowie beim Behandeln mit Schwefeldioxyd in 1-Acetyl-4.5'-dibrom-1.4-dihydro-[indolo-3'.2':2.3-chinolin] (s. u.) übergeht. Liefert bei der Einw. verd. Mineralsäuren oder beim Erwärmen mit verd. Alkohol Dihydrochindolin.

N.N'-Diacetyl-dihydrochindolin $C_{19}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Dihydrochindolin mit Acetanhydrid (FICHTER, ROHNER, *B.* **43**, 3498). — Krystalle (aus Alkohol). F: 235°. — Gibt bei mehrtägigem Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Chindolin.

1-Acetyl-4.5'-dibrom-1.4-dihydro-[indolo-3'.2': 2.3-chinolin], N(Ch)-Acetyl-dibromdihydrochindolin $C_{17}H_{12}ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N(Ch)-Acetyl-dihydrochindolin bei der Einw. von überschüssigem Brom in Eisessig und Behandlung des entstandenen Perbromids in wäßr. Suspension mit Schwefeldioxyd (FICHTER, ROHNER, *B.* **43**, 3498). — Nadeln (aus Xylol). F: 242°. — Gibt beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure Dibromchindolin (S. 74).

4. Stammkerne $C_{16}H_{14}N_2$.

1. *3.6-Diphenyl-1.4-dihydro-pyridazin* $C_{16}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_5):N \\ HC:C(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix}$.

1.3.6-Triphenyl-1.4-dihydro-pyridazin $C_{22}H_{18}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_5):N \\ HC:C(C_6H_5)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 259).* *B.* Beim Erwärmen von Diphenacyl mit Phenylhydrazin in Eisessig bis auf 70° (BODFORSS, *B.* **52**, 1773). — F: 114°.

2. *2.5 - Diphenyl - 3.6 - dihydro - pyrazin* $C_{16}H_{14}N_2$ = $N{<}{\begin{matrix} CH_2\cdot C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5)\cdot CH_2 \end{matrix}}{>}N$ *(S. 260).* *B.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf salzsaures ω-Amino-acetophenon in wäßr. Lösung (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 290). — F: 167—168°.

3. *2.6 - Diphenyl - 1.4 - dihydro - pyrazin* $C_{16}H_{14}N_2$ = $HN{<}{\begin{matrix} CH:C(C_6H_5) \\ CH:C(C_6H_5) \end{matrix}}{>}NH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Ammoniak auf ω-Brom-acetophenon (GABRIEL, *B.* **41**, 1143; **46**, 3860). Aus salzsaurem Diphenacylamin beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak (G., *B.* **46**, 3860; vgl. a. TUTIN, *Soc.* **97**, 2496, 2522). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140° (G.). — Wird an der Luft in festem Zustand wie auch in alkoh. Lösung zu 2.6-Diphenyl-pyrazin oxydiert (G.). Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure salzsaures Diphenacylamin und Ammoniumchlorid (G.).

4. *Derivat des 2.5(oder 2.6)-Diphenyl-1.4-dihydro-pyrazins* $C_{16}H_{14}N_2$ = $HN{<}{\begin{matrix} CH:C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5):CH \end{matrix}}{>}NH$ oder $HN{<}{\begin{matrix} CH:C(C_6H_5) \\ CH:C(C_6H_5) \end{matrix}}{>}NH$.

1.4 - Dianilino - 2.5(oder 2.6) - diphenyl - 1.4 - dihydro - pyrazin $C_{28}H_{24}N_4$ = $C_6H_5\cdot HN\cdot N{<}{\begin{matrix} CH:C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5):CH \end{matrix}}{>}N\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot HN\cdot N{<}{\begin{matrix} CH:C(C_6H_5) \\ CH:C(C_6H_5) \end{matrix}}{>}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Eine dieser Formeln dürfte nach BODFORSS (*B.* **52**, 1763) der von SCHOLTZ (*B.* **51**, 1646) als Tetraphenyl-β-tetracarbazon $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 4026) aufgefaßten Verbindung zukommen.

5. *4 - Methyl - 3.5 - diphenyl - pyrazol* $C_{16}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$.

4-Methyl-1.3.5-triphenyl-pyrazol $C_{22}H_{18}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus α.α-Dibenzoyl-äthan und Phenylhydrazin beim Erwärmen (MARSHALL, *Soc.* **107**, 518). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff.

6. *2-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol, 2-Methyl-4.5-diphenyl-glyoxalin* $C_{16}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH \end{matrix}{>}C\cdot CH_3$.

2-Methyl-1.4.5-triphenyl-imidazol $C_{22}H_{18}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus ms-Acetylanilino-desoxybenzoin beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 200—230° (EVEREST, MCCOMBIE, *Soc.* **99**, 1750). — Krystalle (aus Methanol). F: 194°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Amylalkohol). F: 300° (Zers.). — $2C_{22}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rosa Krystallpulver. — Pikrat $C_{22}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 180°.

7. *5.6 - Dimethyl - [acenaphtheno - 4'.5':2.3 - pyrazin]* $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Diamino-acenaphthen und Diacetyl in Alkohol (SACHS, MOSEBACH, *B.* **44**, 2858). — Grünlichgelbe Sternchen (aus Alkohol). F: 200°.

[Formel: H_2C, H_2C, N, N, $\cdot CH_3$, $\cdot CH_3$]

8. *2-[Indolinyl-(3)]-indol*, „Diindol" $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHMITZ-DUMONT, HAMANN, GELLER, *A.* **504** [1933], 3; vgl. a. SCH.-D., *A.* **514** [1934], 267. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Indol in Benzol (KELLER, *B.* **46**, 732) oder Äther

[Formel: CH, H_2C, NH, NH, C, HC]

(ODDO, *G.* **43** I, 388) sowie bei Einw. von rauchender Salzsäure oder bei längerer Einw. von verd. Salzsäure auf Indol (O.). Das Hydrobromid erhält man bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Bromwasserstoffsäure auf Indol (SCHOLTZ, *B.* **46**, 1088). — $C_{16}H_{14}N_2 + HCl$. Krystallpulver. F: 180° (O.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther (O.). Zerlegung durch verd. Alkohol: O.; durch Soda-Lösung: K. — $C_{16}H_{14}N_2 + HBr$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in heißem Alkohol (SCH.).

Bei 198° schmelzendes Monobenzoyl-diindol $C_{23}H_{18}ON_2$. Zur Konstitution vgl. SCHMITZ-DUMONT, HAMANN, *J. pr.* [2] **139** [1934], 169. — *B.* Bei der Destillation von Benzoyl-triindol (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 123) unter vermindertem Druck, neben Indol (KELLER, *B.* **46**, 731). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigester, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Äther. — Ist gegen verd. Säuren, Alkalien oder Acetanhydrid in der Siedehitze beständig. Wird beim Kochen mit alkoh. Salzsäure zersetzt.

5. Stammkerne $C_{17}H_{16}N_2$.

1. ***5-Phenyl-3-styryl-Δ^2-pyrazolin*** $C_{17}H_{16}N_2$ = H_2C——$CH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Hydrochlorid des N.N'-Bis-{α-phenyl-*β*-[5-phenyl-Δ^2-pyrazolinyl-(3)]-äthyl}-hydrazins (Syst. No. 3783) beim Eindampfen der wäßr. Lösung (KISHNER, Ж. **47**, 1825; *C.* **1916** II, 318). — Citronengelbe Krystalle (aus Äther). F: 77—78° (Zers.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Benzol und Äther. — Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(3). Beim Erhitzen des Hydrochlorids entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (S. 72).

H_2C——$CH\cdot C_6H$
$C:N\cdot N$
H_2C——$CH\cdot C_6H_5$

— $C_{17}H_{16}N_2 + HCl$. Gelbe Tafeln (aus wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure). F: 169—170° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Die Lösungen oxydieren sich an der Luft rasch.

1.5 - Diphenyl - 3 - styryl - Δ^2 - pyrazolin $C_{23}H_{20}N_2$ = H_2C——$CH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$ *(S. 264).* F: 147—148° (STRAUS, *B.* **51**, 1468). Fluorescenz unter der Einw. von Röntgenstrahlen: ST., *B.* **51**, 1461. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 1.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid in Grün und dann in Blau übergeht.

1 - [4 - Brom - phenyl] - 5 - phenyl - 3 - styryl - Δ^2 - pyrazolin $C_{23}H_{19}N_2Br$ = H_2C——$CH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin und Dibenzalaceton in Eisessig (STRAUS, *B.* **51**, 1469). — Gelbe, grün fluorescierende Nadeln (aus Essigester). F: 177°. Fluorescenz unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen: ST., *B.* **51**, 1465. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid in Tiefgrün übergeht.

1 - [4 - Nitro - phenyl] - 5 - phenyl - 3 - styryl - Δ^2 - pyrazolin $C_{23}H_{19}O_2N_3$ = H_2C——$CH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Dibenzalaceton-[4-nitro-phenyl-hydrazon] mit Eisessig (STRAUS, *B.* **51**, 1470). — Gelbrote, grün fluorescierende Krystalle (aus Essigester). F: 204—205°. Fluorescenz unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen: ST., *B.* **51**, 1465. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

1 - α - Naphthyl - 5 - phenyl - 3 - styryl - Δ^2 - pyrazolin $C_{27}H_{22}N_2$ = H_2C——$CH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus essigsaurem α-Naphthylhydrazin und Dibenzalaceton in siedendem absolutem Alkohol (STRAUS, *B.* **51**, 1468). — Gelbe, grün fluorescierende Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 164°. Fluorescenz unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen: ST., *B.* **51**, 1465.

1 - *β* - Naphthyl - 5 - phenyl - 3 - styryl - Δ^2 - pyrazolin $C_{27}H_{22}N_2$ = H_2C——$CH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus essigsaurem *β*-Naphthylhydrazin und Dibenzalaceton in siedendem absolutem Alkohol (STRAUS, *B.* **51**, 1469). — Gelbe, schwach grün fluorescierende Nadeln (aus Essigester). F: 195°. Fluorescenz unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen: ST., *B.* **51**, 1465.

5-Phenyl-3-styryl-Δ^2-pyrazolin-thiocarbonsäure-(1)-anilid $C_{24}H_{21}N_3S$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot \overset{H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_5}{C:N\cdot N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 5-Phenyl-3-styryl-Δ^2-pyrazolin und Phenylsenföl in Benzol (KISHNER, Ж. 47, 1828; *C.* 1916 II, 318). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 160,5°. Löslich in heißem Benzol und Äther, sehr schwer löslich in Alkohol.

1-Nitroso-5-phenyl-3-styryl-Δ^2-pyrazolin $C_{17}H_{15}ON_3$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot \overset{H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_5}{C:N\cdot N\cdot NO}$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid des 5-Phenyl-3-styryl-Δ^2-pyrazolins in wäßrig-alkoholischer Lösung (KISHNER, Ж. 47, 1826; *C.* 1916 II, 318). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 151° (Zers.). Sehr schwer löslich in Methanol und Alkohol. — $2C_{17}H_{15}ON_3 + C_6H_6$. Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). Bei Zimmertemperatur beständig; spaltet bei höherer Temperatur Benzol ab.

1-Phenyl-5-[2-chlor-phenyl]-3-[2-chlor-styryl]-Δ^2-pyrazolin $C_{23}H_{18}N_2Cl_2$ = $C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot \overset{H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_4Cl}{C:N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Kochen von 2.2′-Dichlor-dibenzalaceton und Phenylhydrazin in Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig (STRAUS, *B.* 51, 1472). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Die alkoh. Lösung fluoresciert grün. Fluorescenz unter der Einw. von Röntgenstrahlen: ST., *B.* 51, 1465. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

1-Phenyl-5-[4-chlor-phenyl]-3-[4-chlor-styryl]-Δ^2-pyrazolin $C_{23}H_{18}N_2Cl_2$ = $C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot \overset{H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_4Cl}{C:N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 4.4′-Dichlor-dibenzalaceton und Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (STRAUS, *B.* 51, 1472). — Gelbe, grün fluorescierende Nadeln (aus Essigester). F: 212°. Fluorescenz unter der Einw. von Röntgenstrahlen: ST., *B.* 51, 1465.

1-[4-Brom-phenyl]-5-[4-chlor-phenyl]-3-[4-chlor-styryl]-Δ^2-pyrazolin $C_{23}H_{17}N_2Cl_2Br$ = $C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot \overset{H_2C\text{——}C\cdot C_6H_4Cl}{C:N\cdot N\cdot C_6H_4Br}$. *B.* Beim Kochen von 4.4′-Dichlor-dibenzalaceton-[4-brom-phenylhydrazon] mit Eisessig (STRAUS, *B.* 51, 1473). — Gelbe, grün fluorescierende Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174°. Fluorescenz unter der Einw. von Röntgenstrahlen: ST., *B.* 51, 1465. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid in Grün übergeht.

2. ***4-Äthyl-3.5-diphenyl-pyrazol*** $C_{17}H_{16}N_2$ = $\overset{C_2H_5\cdot C\text{——}C\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N}$.

4-Äthyl-1.3.5-triphenyl-pyrazol $C_{23}H_{20}N_2$ = $\overset{C_2H_5\cdot C\text{——}C\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Beim Erwärmen von α.α-Dibenzoyl-propan mit Phenylhydrazin (MARSHALL, *Soc.* 107, 520). — Nadeln (aus Petroläther). F: 84—85°. Kp_{15}: 265°.

3. ***Stammkern*** $C_{17}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Eisessig ergab einfaches, in Benzol etwa doppeltes Mol.-Gew. (KISHNER, Ж. 47, 1830; *C.* 1916 II, 319). — *B.* Beim Erhitzen des Hydrochlorids des 5-Phenyl-3-styryl-Δ^2-pyrazolins (K., Ж. 47, 1828; *C.* 1916 II, 319). Beim Erhitzen von N.N′-Bis-{α-phenyl-β-[5-phenyl-Δ^2-pyrazolinyl-(3)]-äthyl}-hydrazin (Syst. No. 3783) (K., Ж. 47, 1840; *C.* 1916 II, 320). — Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus Äther). F: 97,5°. Kp_{10}: 255°; Kp_{737}: 424°. — $C_{17}H_{16}N_2 + HCl$. Tafeln (aus Methanol). F: 202—204°. Ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Wird durch heißes Wasser hydrolytisch gespalten.

H_2C——$CH\cdot C_6H_5$
$C:N\cdot N$
H_2C——$CH\cdot C_6H_5$

6. Stammkerne $C_{18}H_{18}N_2$.

1. ***2.5-Di-p-tolyl-3.6-dihydro-pyrazin*** $C_{18}H_{18}N_2$ = $N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)}{C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2}\!>\!N$. *B.* Beim Behandeln von p-Tolacylamin-hydrochlorid mit verd. Ammoniak unter Luftabschluß (RÜDENBURG, *B.* 46, 3556). — Orangegelbe Krystalle. Beginnt bei 160° zu sintern, schmilzt bei 185°. — Wird in feuchtem Zustand durch den Luftsauerstoff, rascher in Eisessig oder absol. Alkohol durch Salpetersäure oder Wasserstoffperoxyd in der Wärme zu 2.5-Di-p-tolyl-pyrazin oxydiert. — $C_{18}H_{18}N_2 + HCl + H_2O$. Jodfarbene Nadeln. Färbt sich etwas unterhalb 100° hellrot, schmilzt bei 170—180° unter Zersetzung.

2. ***4.5.7(bezw. 4.6.7)-Trimethyl-2-styryl-benzimidazol*** $C_{18}H_{18}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 2.4.5.7(bezw. 2.4.6.7)-Tetramethyl-benzimidazol und Benzaldehyd bei

I. $CH_3 \cdot C_6H(CH_3)_2 <^{N}_{NH}> C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ II. $CH_3 \cdot C_6H(CH_3)_2 <^{NH}_{N}> C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$

180° (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 572). — Krystallmasse (aus Alkohol). F: 257,5° (korr.). Unlöslich in Ligroin und Äther.

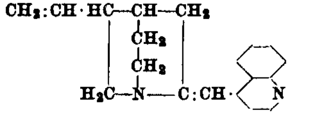
4.5.7(bezw. 4.6.7) - Trimethyl - 2 - [4 - nitro - styryl] - benzimidazol $C_{18}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_3C_6H<^{N}_{NH}>C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2.4.5.7(bezw. 2.4.6.7)-Tetramethyl-benzimidazol und 4-Nitro-benzaldehyd bei 210° (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 572). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). F: 303—305°. Leicht löslich in Isoamylalkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

3. ***3.3'-Äthyliden-diindolinyl-(2.2')*** oder ***3.3'-Äthenyl-{2-[indolyl-(2)]-4.5.6.7.8.9-hexahydro-indolenin}*** $C_{18}H_{18}N_2$, Formel III oder IV. *B.* Beim Erhitzen

III. $C_6H_4<^{CH \cdot CH(CH_3) \cdot HC}_{NH - CH ——— HC - NH}>C_6H_4$ IV. $C_6H_4<^{C \cdot C(CH_3):C ——— HC - CH_2 - CH_2}_{NH - C ——— C{=}N - HC - CH_2 - CH_2}$

von Diindolyl-(2.2') (S. 75) oder von 3.3'-[α-Oxy-äthyliden]-diindolyl-(2.2') (Syst. No. 3516) mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) im Rohr auf 125° (MADELUNG, HAGER, *B.* **49**, 2044, 2049). — Tafeln (aus Alkohol). F: 214°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Essigester, Benzol und Pyridin. Löst sich in Mineralsäuren. — Gibt mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid gelbe lockere Additionsverbindungen. — $C_{18}H_{18}N_2 + HCl$. Braune Nadeln. Leicht löslich in verd. Salzsäure, schwerer in Wasser. — Pikrat $C_{18}H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Braune Nadeln. F: 165°.

7. 5-Vinyl-2-lepidyliden-chinuclidin, [5-Vinyl-chinuclidyliden-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan, Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 266)*. Fluoresciert in schwefelsaurer Lösung im Uviollicht grün (RABE, MARSCHALL, *A.* **382**, 364).



8. Stammkerne $C_{20}H_{22}N_2$.

1. ***3-tert.-Butyl-5.6-diphenyl-1.2-dihydro-pyridazin*** $C_{20}H_{22}N_2 = \frac{HC:C[C(CH_3)_3] \cdot NH}{C_6H_5 \cdot C{=}C(C_6H_5) — NH}$.

3-tert.-Butyl-2.5.6-triphenyl-1.2-dihydro-pyridazin $C_{26}H_{26}N_2 = \frac{HC:C[C(CH_3)_3] \cdot N \cdot C_6H_5}{C_6H_5 \cdot C{=}C(C_6H_5) — NH}$. Eine Verbindung, in der entweder 3-tert.-Butyl-2.5.6-triphenyl-1.2-dihydro-pyridazin oder 1-Anilino-2-tert.-butyl-4.5-diphenyl-pyrrol $\frac{HC ——— C \cdot C_6H_5}{(CH_3)_3C \cdot C \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5}$ vorliegt, entsteht beim Erhitzen von ω-Desyl-pinakolin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 405) mit Phenylhydrazin in Eisessig (BOON, *Soc.* **97**, 1259). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167—168°. Löslich in Petroläther, Chloroform und Äther. Unlöslich in Natronlauge und Salzsäure.

2. ***2.5-Diäthyl-3.6-diphenyl-2.5-dihydro-pyrazin*** $C_{20}H_{22}N_2 = N<^{C(C_6H_5) \cdot CH(C_2H_5)}_{CH(C_2H_5) \cdot C(C_6H_5)}>N$. *B.* Bei der Einw. von verd. Ammoniak auf salzsaures α-Amino-butyrophenon unter Luftausschluß (HILDESHEIMER, *B.* **43**, 2799). — Wird an der Luft langsam oxydiert. Das Hydrochlorid wird in Eisessig durch konz. Salpetersäure sofort zu 2.5-Diäthyl-3.6-diphenyl-pyrazin oxydiert. Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit konz. Salzsäure in Kohlendioxyd-Atmosphäre entsteht als Hauptprodukt α-Amino-butyrophenon. — $C_{20}H_{22}N_2 + HCl$. Rote Krystallkörner (aus absol. Alkohol + Äther). F: 167—168° (Zers.).

M. Stammkerne $C_nH_{2n-20}N_2$.

1. Stammkerne $C_{15}H_{10}N_2$.

1. ***[Indeno-1'.2':2.3-chinoxalin], 2.3(CH₂)-Benzylen-chinoxalin*** $C_{15}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α.β-Diketo-hydrinden und o-Phenylendiamin in methylalkoholischer Lösung (PERKIN, ROBERTS, ROBINSON, *Soc.* **101**, 236). — Nadeln (aus Methanol). F: 164—165°. — Pikrat $C_{15}H_{10}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 176—177°.

2. ***[Indolo-3'.2':2.3-chinolin], Chindolin*** $C_{15}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 268)*. *B.* Aus Indoxylsäure und 2-Amino-benzaldehyd in siedender salzsaurer Lösung (NOELTING, STEUER, *B.* **43**, 3512, 3515). Aus 2-Nitro-benzaldehyd-indogenid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 318) durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung bei 80—90° oder mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung (N., St., *B.* **43**, 3514). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Chindolincarbonsäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H):C—NH}{N=\!=\!=C—C_6H_4}$ mit Zinkstaub in 10%iger Kalilauge und folgenden Durchleiten von Luft (FICHTER, ROHNER, *B.* **43**, 3490). — F: 248° (F., R.), 246° (N., St.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn in wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad Dihydro-chindolin (S. 69) (F., R.). Gibt mit Brom in Eisessig Bromchindolin-perbromid (s. u.) (F., R.). Liefert mit Natriumnitrit in Eisessig in der Kälte das Nitrit, in der Wärme N-Nitroso-chindolin (F., R.). — $C_{15}H_{10}N_2+HNO_2$. Hellgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol) (F., R.).

[Indolo-3'.2':2.3-chinolin]-hydroxymethylat, Chindolinhydroxymethylat bezw. 1-Methyl-2-oxy-1.2-dihydro-[indolo-3'.2':2.3-chinolin], Methylchindolanol $C_{16}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II *(S. 268)*. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Carbonat entsteht beim Aufbewahren von N(Ch)-Methyl-dihydro-chindolin (S. 69) an der Luft (FICHTER, ROHNER, *B.* **43**, 3499). — Bei der Reduktion des Jodids mit Zinn und Salzsäure entsteht das Stannochlorid-Doppelsalz des N(Ch)-Methyl-dihydrochindolins.

I. (N; NH; HO CH₃) II. (N; NH; OH; CH₃)

1'-Acetyl-[indolo-3'.2':2.3-chinolin], N-Acetyl-chindolin $C_{17}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 269)*. Liefert mit Brom in Eisessig ein unbeständiges dunkelrotes Perbromid, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig das Hydrobromid gibt (FICHTER, ROHNER, *B.* **43**, 3493). — $C_{17}H_{12}ON_2+HBr$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 272°.

1'-Nitroso-[indolo-3'.2':2.3-chinolin], N-Nitroso-chindolin $C_{15}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chindolin und Natriumnitrit in heißem Eisessig (FICHTER, ROHNER, *B.* **43**, 3493). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 275°. Unlöslich in verd. Mineralsäuren und wäßr. Alkalilaugen, löst sich in starker alkoholischer Kalilauge mit blauer Farbe. — Wird beim Kochen mit alkoh. Salzsäure unter Rückbildung von Chindolin gespalten.

5'-Brom-[indolo-3'.2':2.3-chinolin], Bromchindolin $C_{15}H_9N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Perbromid entsteht beim Behandeln von Chindolin mit Brom in Eisessig (FICHTER, ROHNER, *B.* **43**, 3492). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 304°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Gibt mit Mineralsäuren schwer lösliche dunkelgelbe Salze. — $C_{15}H_9N_2Br+HBr$. Gelbe Nadeln. — $C_{15}H_9N_2Br+HBr+Br$. Dunkelgelb. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

4.5'-Dibrom-[indolo-3'.2':2.3-chinolin], Dibromchindolin $C_{15}H_8N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N(Ch)-Acetyl-dibromdihydrochindolin (S. 69) beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure (FICHTER, ROHNER, *B.* **43**, 3498). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol). F: 221°. — Gibt mit Säuren dunkelgelbe Salze. Spaltet beim Behandeln mit Alkalilauge Brom ab.

x.x-Dinitro-[indolo-3'.2':2.3-chinolin], Dinitrochindolin $C_{15}H_8O_4N_4 = N_2C_{15}H_8(NO_2)_2$. *B.* Aus Chindolin beim Kochen mit konz. Salpetersäure (FICHTER, ROHNER, *B.* **43**, 3494; vgl. a. GIRAUD, *C. r.* **90**, 1430). — Krystalle (aus Chinolin). Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Löslich in wäßrigen und alkoholischen Alkalilaugen mit rotvioletter Farbe.

2. Stammkerne $C_{16}H_{12}N_2$.

1. ***3.4-Diphenyl-pyridazin*** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-3.4-diphenyl-pyridazin beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 139). — Krystalle (aus Methanol). F: 106° bis 107°. Ist unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — $2C_{16}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Schuppen. — Pikrat $C_{16}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 155—156°.

6-Chlor-3.4-diphenyl-pyridazin $C_{16}H_{11}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 6-Oxy-3.4-diphenyl-pyridazin (Syst. No. 3573) mit Phosphoroxychlorid (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 138). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 3.4-Diphenyl-pyridazin.

2. ***3.5-Diphenyl-pyridazin*** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-3.5-diphenyl-pyridazin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,22) und rotem Phosphor im Rohr auf 160° (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 135). Beim Kochen von niedrigerschmelzendem 5-Chlor-3.4-oxido-2.4-diphenyl-tetrahydrofuran (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 623) mit überschüssigem Hydrazinhydrat (WIDMAN, *A.* **400**, 118). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol); F: 139—140° (W.; A.). Ist unzersetzt destillierbar (W.; A.). Leicht löslich in heißem Methanol und Alkohol, sehr leicht in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin (W.; A.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (W.; A.). — $2C_{16}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (W.; A.). — Pikrat $C_{16}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 137—138° (A.).

6-Chlor-3.5-diphenyl-pyridazin $C_{16}H_{11}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 6-Oxy-3.5-diphenyl-pyridazin (Syst. No. 3573) mit Phosphoroxychlorid (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 135). — Rosa Krystalle (aus Alkohol). F: 86—88°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,22) und rotem Phosphor im Rohr auf 160° 3.5-Diphenyl-pyridazin.

3. ***2.5-Diphenyl-pyrazin*** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 269*). *B.* Zur Bildung aus ω-Chlor-acetophenon und alkoh. Ammoniak vgl. TUTIN, *Soc.* **97**, 2501. — Absorptionsspektrum einer Lösung in Chloroform: T., CATON, *Soc.* **97**, 2528, 2530. — $C_{16}H_{12}N_2 + 2HBr$. Goldgelbe Krystalle. Zersetzt sich an feuchter Luft (T., C.). — $C_{16}H_{12}N_2 + 2H_2SO_4$. Gelbe Tafeln. Zersetzt sich an feuchter Luft (T., C.).

4. ***2.6-Diphenyl-pyrazin*** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 270*). *B.* Aus 2.6-Diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin durch Oxydation an der Luft (GABRIEL, *B.* **46**, 3861). Beim Erhitzen von ω-Chlor-acetophenon mit alkoh. Ammoniak bei folgender Oxydation durch Luftsauerstoff, neben anderen Produkten (TUTIN, *Soc.* **97**, 2501, 2521; vgl. G., *B.* **46**, 3860). — F: 90° (T.), 92° (G.). Absorptionsspektrum von 2.6-Diphenyl-pyrazin, seinem Hydrochlorid und Hydrobromid in Chloroform: T., CATON, *Soc.* **97**, 2526. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig Diphenacylamin (T., *Soc.* **97**, 2520). — $C_{16}H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: ca. 189° (T.). Fast unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol unter teilweiser Spaltung; wird durch Wasser sofort hydrolysiert. — $C_{16}H_{12}N_2 + HBr$. Gelbliche Nadeln (T., C., *Soc.* **97**, 2531). Leicht zersetzlich. — $C_{16}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln (T., C.).

5. ***3'-Methyl-[indeno-1'.2':2.3-chinoxalin]*** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-indandion-(2.3) und o-Phenylendiamin in heißem Methanol (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 3048). — Krystalle (aus Methanol). F: 202°.

6'-Nitro-3'-methyl-[indeno-1'.2':2.3-chinoxalin] $C_{16}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-1-methyl-indandion-(2.3) und o-Phenylendiamin in heißem Methanol (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1278). — Hellgrün. F: 228—229°.

6. ***Diindolyl-(2.2')***, ***α.α'-Diindolyl***, α.α'-Diindyl $C_{16}H_{12}N_2$ = $C_6H_4{<}{}^{CH}_{NH}{>}C{-}C{<}{}^{CH}_{NH}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure-di-o-toluidid mit Natriumamylat in wenig Amylalkohol in Leuchtgas-Atmosphäre auf 360° (MADELUNG, *A.* **405**, 61;

B. 45, 1131; D. R. P. 262327; C. 1913 II, 553; *Frdl.* 11, 279). — Nadeln (aus Essigester). F: 302—303° (Dunkelfärbung). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Pyridin. — Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Diindolyl-(2.2′) in Essigester entsteht x.x.x.x-Tetrachlor-diindolyl-(2.2′) (M., *A.* 405, 64). Läßt man Natriumnitrit auf Diindolyl-(2.2′) in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure einwirken, so erhält man 3-Oximino-2-[indolyl-(2)]-indolenin (Syst. No. 3574), bei Abwesenheit von Salzsäure Dehydroindigo-dioxim (Syst. No. 3601) (M., *A.* 405, 69, 70). Diindolyl-(2.2′) gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) und Eisessig im Rohr auf 125° 3.3′-Äthyliden-diindolinyl-(2.2′) oder 3.3′-Äthenyl-{2-[indolyl-(2)]-4.5.6.7.8.9-hexahydro-indolenin} (S. 73) (M., HAGER, *B.* 49, 2049). Bei der Einw. von Acetanhydrid entsteht bei gewöhnlicher Temperatur 1.1′-Diacetyl-diindolyl-(2.2′) (s. u.), bei Siedetemperatur 3.3′-[α-Oxy-äthyliden]-diindolyl-(2.2′) (Syst. No. 3516); daneben bildet sich in beiden Fällen 1.1′-[α-Oxy-äthyliden]-diindolyl-(2.2′) (Syst. No. 3516), das als Hauptprodukt beim Erwärmen von Diindolyl-(2.2′) mit Acetanhydrid auf ca. 40—50° entsteht (M., H., *B.* 49, 2040, 2045). 3.3′-[α-Oxy-äthyliden]-diindolyl-(2.2′) erhält man auch bei der Einw. von Acetylchlorid auf das Reaktionsprodukt aus Diindolyl-(2.2′) und Äthylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung (M., H.). Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid gibt Diindolyl-(2.2′) 3.3′-Dibenzoyl-diindolyl-(2.2′) (Syst. No. 3609); dieselbe Verbindung entsteht auch aus dem Reaktionsprodukt von Diindolyl-(2.2′) und Äthylmagnesiumbromid bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid in Äther unter Kühlung (M., H.). Diindolyl-(2.2′) liefert mit benzolsulfonsaurem p-Nitro-diazobenzol in alkoh. Lösung Dehydroindigo-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] (Syst. No. 3601) (M., *A.* 405, 64). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange (M., *B.* 45, 1132). Die Lösung in Eisessig gibt mit Wasserstoffperoxyd eine rote Färbung (M.). Ein mit einer Lösung von Diindolyl-(2.2′) befeuchteter Fichtenspan wird durch Chlorwasserstoff blauschwarz gefärbt (M.). — Natriumverbindung. Gelbliche Nadeln (M., *A.* 405, 63). — $C_{16}H_{12}N_2 + HCl$. Orangegelbe Prismen (aus Essigester). Verliert im Exsiccator Chlorwasserstoff (M.). — $C_{16}H_{12}N_2 + HClO_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Essigester) (M.). — Pikrat $C_{16}H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Dunkelbraune, violettschimmernde Nadeln. Zersetzt sich bei 178° (M., *B.* 45, 1133; D. R. P. 262327; *C.* 1913 II, 553; *Frdl.* 11, 280).

1.1′-Diacetyl-diindolyl-(2.2′) $C_{20}H_{16}O_2N_2 =$ $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(CO\cdot CH_3)}>C—C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(CO\cdot CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Bei längerer Einw. von Acetanhydrid auf Diindolyl-(2.2′) bei gewöhnlicher Temperatur (MADELUNG, HAGER, *B.* 49, 2040, 2045). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Essigsäureanhydrid, schwer in Äther.

x.x.x.x-Tetrachlor-diindolyl-(2.2′) $C_{16}H_8N_2Cl_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Diindolyl-(2.2′) in Essigester (MADELUNG, *A.* 405, 64). — Gelbe Blättchen (aus Pyridin). Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe.

3. Stammkerne $C_{17}H_{14}N_2$.

1. ***4-Methyl-2.6-diphenyl-pyrimidin*** $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-2.6-diphenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5) (ASAHINA, KURODA, *B.* 47, 1818). — Blättchen (aus Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in mäßig konz. Salzsäure.

[Formel: Pyrimidinring mit CH_3, N, N, C_6H_5, C_6H_5]

2. ***Bis-[3.4-dihydro-chinolin]-spiran-(3.3′)*** $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH_2, CH_2, C, N:CH, CH:N]

Bis-[2-chlor-3.4-dihydro-chinolin]-spiran-(3.3′) $C_{17}H_{12}N_2Cl_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{N:CCl}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CCl:N}>C_6H_4$. *B.* Aus dem Dilactam der 2.2′-Diamino-dibenzylmalonsäure (Syst. No. 3596) beim Kochen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (RADULESCU, *B.* 44, 1025). — Krystallinische Flocken (aus Benzol + Petroläther). — Geht an der Luft, schneller beim Behandeln mit siedendem Wasser, in das Dilactam der 2.2′-Diamino-dibenzylmalonsäure über. Liefert bei der Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure [3.4-Dihydro-chinolin]-[3.4-dihydro-carbostyril]-spiran-(3.3′) (Syst. No. 3573).

4. Stammkerne $C_{18}H_{16}N_2$.

1. ***3.5-Di-p-tolyl-pyridazin*** $C_{18}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der niedrigerschmelzenden Formen von 5-Chlor-3.4-oxido-2.4-di-p-tolyl-tetrahydrofuran oder 5-Brom-

[Formel: $CH_3\cdot C_6H_4$, $C_6H_4\cdot CH_3$, N, N]

3.4-oxido-2.4-di-p-tolyl-tetrahydrofuran (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 624) mit Hydrazinhydrat (ALMSTRÖM, *B.* **47**, 849). — Blätter (aus Alkohol). F: 199—200°. Verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne Zersetzung. Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, leicht in heißem Alkohol, schwer in Ligroin.

2. ***2.5-Di-p-tolyl-pyrazin*** $C_{18}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 272*). *B.* Bei der Oxydation von 2.5-Di-p-tolyl-3.6-dihydro-pyrazin in Eisessig oder absol. Alkohol mit Salpetersäure oder Wasserstoffperoxyd (RÜDENBURG, *B.* **46**, 3557). — Citronengelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 202—203°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot$ [Pyrazinring: N, N] $\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

5. Stammkerne $C_{19}H_{18}N_2$.

1. ***β.β-Diindolizyl-propan, Isopropyliden-di-pyrrocolin, Isopropyliden-di-indolizin*** $C_{19}H_{18}N_2 = (NC_8H_6)_2C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Pyrrocolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 120) mit Aceton in Eisessig (SCHOLTZ, *B.* **45**, 1723). — Gelbes Krystallpulver (aus Pyridin + Alkohol). F: 244—246° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Pyridin.

2. ***β.β-Di-[indolyl-(3)]-propan, 3.3'-Isopropyliden-di-indol*** $C_{19}H_{18}N_2 =$ $C_6H_4\langle{}^{C\,=\!=\,CH}_{NH}\rangle$ —$C(CH_3)_2$— $\langle{}^{C\,=\!=\,HC}_{NH}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von Indol mit Aceton in Eisessig (SCHOLTZ, *B.* **46**, 1088). — Prismen (aus Alkohol). F: 165°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

6. 2.5-Diäthyl-3.6-diphenyl-pyrazin $C_{20}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 274*). *B.* Durch Oxydation von 2.5-Diäthyl-3.6-diphenyl-2.5-dihydro-pyrazin-hydrochlorid in Eisessig mit konz. Salpetersäure (HILDESHEIMER, *B.* **43**, 2799). — Plättchen (aus absol. Alkohol). F: 143—144°.

$C_2H_5\cdot$, $C_6H_5\cdot$ [Pyrazinring: N, N] $\cdot C_6H_5$, $\cdot C_2H_5$

7. β.β-Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-propan, 3.3'-Isopropyliden-bis-[2-methyl-indol] $C_{21}H_{22}N_2 = C_6H_4\langle{}^{C\,=\!=\,C\cdot CH_3}_{NH}\rangle$ —$C(CH_3)_2$— $\langle{}^{C\,=\!=\,C\cdot CH_3}_{NH}\rangle C_6H_4$. *B.*

Beim Kochen von α-Methyl-indol mit Aceton und Eisessig (SCHOLTZ, *B.* **46**, 1086). — Blättchen (aus Alkohol). F: 197°.

Monoacetylderivat $C_{23}H_{24}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{C\,=\!=\,C\cdot CH_3}_{N(CO\cdot CH_3)}\rangle$ —$C(CH_3)_2$— $\langle{}^{C\,=\!=\,C\cdot CH_3}_{NH}\rangle C_6H_4$. *B.* Durch kurzes Kochen von 3.3';3.3'-Diisopropyliden-bis-[2-methyl-indolenin] (S. 83) mit Acetanhydrid (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 634). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 224°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Wird durch siedende alkoholische Kalilauge nicht angegriffen. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung orange.

Monopropionylderivat $C_{24}H_{26}ON_2 =$ $C_6H_4\langle{}^{C\,=\!=\,C\cdot CH_3}_{N(CO\cdot C_2H_5)}\rangle$ —$C(CH_3)_2$— $\langle{}^{C\,=\!=\,C\cdot CH_3}_{NH}\rangle C_6H_4$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 634). — Blättchen (aus Alkohol). F: 194°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Monobutyrylderivat $C_{25}H_{28}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{C\,=\!=\,C\cdot CH_3}_{N(CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5)}\rangle$ —$C(CH_3)_2$— $\langle{}^{C\,=\!=\,C\cdot CH_3}_{NH}\rangle C_6H_4$. *B.* Analog der Acetylverbindung (s. o.) (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 635). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol.

Monoisovalerylderivat $C_{26}H_{30}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{C\,=\!=\,C\cdot CH_3}_{N(CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2)}\rangle$ —$C(CH_3)_2$— $\langle{}^{C\,=\!=\,C\cdot CH_3}_{NH}\rangle C_6H_4$. *B.* Analog der Acetylverbindung (s. o.) (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 635). — Tafeln (aus Alkohol). F: 190°.

8. Stammkerne $C_{25}H_{30}N_2$.

1. ***Bis-[5.6.7.8.12.13-hexahydro-carbazolyl-(3)]-methan, 3.3'-Methylen-bis-[5.6.7.8.12.13-hexahydro-carbazol]*** $C_{25}H_{30}N_2$, s. untenstehende Formel.

3.3'-Methylen-bis-[9-methyl-5.6.7.8.12.13-hexahydro-carbazol] $C_{27}H_{34}N_2$ = $CH_3 \cdot NC_{12}H_{13} \cdot CH_2 \cdot C_{12}H_{13}N \cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol und Formaldehyd in salzsaurer Lösung (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2622). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 116—117°. — $C_{27}H_{34}N_2 + 2HCl$. Niederschlag. F: 110°.

Bis-hydroxymethylat $C_{29}H_{42}O_2N_2$ = $(HO)(CH_3)_2NC_{12}H_{13} \cdot CH_2 \cdot C_{12}H_{13}N(CH_3)_2 \cdot OH$. — Dijodid $C_{29}H_{40}N_2I_2$. F: 180° (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2622).

2. ***Bis-[1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(6)]-methan, 6.6'-Methylen-bis-[1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin], p.p'-Methylen-dijulolidin*** $C_{25}H_{30}N_2$, s. nebenstehende Formel.

p.p'-Methylen-dijulolidin-bis-hydroxymethylat $C_{27}H_{38}O_2N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_{12}H_{14} \cdot CH_2 \cdot C_{12}H_{14}N(CH_3) \cdot OH$. — Dijodid $C_{27}H_{36}N_2I_2$. *B.* Beim Erwärmen von Julolidin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 133) mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methyljodid (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1224). — Krystalle (aus Alkohol). F: 228°.

N. Stammkerne $C_nH_{2n-22}N_2$.

1. 1.2-Benzo-phenazin, [(Benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':5.6)-pyrazin] (ang. Naphthophenazin) $C_{16}H_{10}N_2$, Formel I.

1.2-Benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-1.2-benzo-phenazinium-hydroxyd (Phenylisonaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{16}ON_2$, Formel II (*S. 277*). Absorptionsspektrum der Salze in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 3364.

1.2-Benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (Phenylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 278*). Absorptionsspektrum der Salze in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 3208.

10-[3-Amino-phenyl]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Isorosindulinbase No. 15 (12-Amino-phenylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 278*). Absorptionsspektrum der Salze in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 3208.

10-[4-Amino-phenyl]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Isorosindulinbase No. 14 (13-Amino-phenylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 278*). Absorptionsspektrum der Salze in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 3208.

2. Stammkerne $C_{17}H_{12}N_2$.

1. ***N.N'-Benzenyl-naphthylendiamin-(1.2), 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]*** $C_{17}H_{12}N_2$, Formel III bezw. IV. (*S. 283*). *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) und Benzylchlorid beim

Kochen mit Eisessig und Natriumacetat oder besser beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 120°; entsteht analog aus [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2), [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2), 1-p-Toluolazo-naphthylamin-(2) oder Anisol-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 46). Beim Kochen von 1-Benzolazo-N-benzyl-naphthylamin-(2) mit alkoh. Salzsäure (F., *J. pr.* [2] **107**, 48). Aus 3-Anilino-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (s. u.) oder anderen 3-Arylamino-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-Derivaten beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5—1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 180—190° (F., *J. pr.* [2] **107**, 27). — Nadeln (aus Benzol); Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 122—124°, wasserfrei bei 218° (F., *J. pr.* [2] **107**, 36, 49).

3-Anilino-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{23}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 283*). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5—1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 180—190° Anilin und 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 78) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 27).

$N(NH\cdot C_6H_5)$ — N — $C\cdot C_6H_5$

3-[2.4-Dinitro-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{23}H_{15}O_4N_5 = C_{10}H_6<^{N[NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2]}_{N}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 3-Anilino-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] oder 3-[4-Carboxy-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei Zimmertemperatur (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 36). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 270—272°. Löst sich in heißer Soda-Lösung, Ammoniak und verd. Alkalilauge mit roter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf ca. 170° oder beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] und 1.2.4-Triamino-benzol. — Nitrat. Tafeln (aus Eisessig + Salpetersäure). Wird durch Wasser oder verd. Alkohol hydrolytisch gespalten.

3-o-Toluidino-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{24}H_{19}N_3 = C_{10}H_6<^{N(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}_{N}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-o-Toluolazo-naphthylamin-(2) mit Benzaldehyd in Alkohol (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 115). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210—211°. Schwer löslich. — Pikrat $C_{24}H_{19}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Spieße (aus Alkohol). F: 181—182°.

3-p-Toluidino-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{24}H_{19}N_3 = C_{10}H_6<^{N(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}_{N}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-p-Toluolazo-naphthylamin-(2) mit Benzaldehyd in Alkohol + Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 109). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Eisessig.

3-[4-Oxy-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{23}H_{17}ON_3 = C_{10}H_6<^{N(NH\cdot C_6H_4\cdot OH)}_{N}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenol-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) mit Benzaldehyd in Alkohol + wenig Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 28). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 183°. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° 4-Amino-phenol und 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol].

3-[2-Carboxy-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{24}H_{17}O_2N_3 = C_{10}H_6<^{N(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)}_{N}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzoesäure-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) mit Benzaldehyd in Alkohol (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 32). — Prismen (aus Eisessig). Verfärbt sich bei 250°; F: 263—264° (Zers.). Löslich in Säuren, Alkalilaugen und Ammoniak.

3-[4-Nitro-2-carboxy-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{24}H_{16}O_4N_4 = C_{10}H_6<^{N[NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H]}_{N}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 3-[2-Carboxy-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] in Eisessig mit nitrosen Gasen oder besser mit rauchender Salpetersäure (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 32). — Hellgelbe Pyramiden (aus Benzol + Alkohol). F: 274°. Löslich in heißer Soda-Lösung oder Alkalilaugen mit roter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5—1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]. — Nitrat. Nadeln. Dissoziiert beim Erhitzen auf 100—110° oder beim Lösen in Wasser oder verd. Alkohol.

3-[4-Carboxy-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{24}H_{17}O_2N_3 = C_{10}H_6\langle{}^{N(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)}_{N}\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzoesäure-⟨4azo1⟩-naphthylamin-(2) mit Benzaldehyd in Alkohol (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 34). — Prismen (aus Methanol). F: 255° (geringe Zersetzung). Löslich in Säuren und Alkalien. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 160—170° 2-Phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] und 4-Amino-benzoesäure. Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei Zimmertemperatur 3-[2.4-Dinitro-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]. — Pikrat $C_{24}H_{17}O_2N_3+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 205° (Zers.).

3-[N-Acetyl-4-carboxy-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{26}H_{19}O_3N_3 = C_{10}H_6\langle{}^{N[N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]}_{N}\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-[4-Carboxy-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] mit Acetanhydrid in Benzol (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 35). — Krystalle. Beginnt bei 170° sich zu zersetzen, schmilzt völlig bei 218°.

3-p-Tolylnitrosamino-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{24}H_{18}ON_4 = C_{10}H_6\langle{}^{N[N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3]}_{N}\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 3-p-Toluidino-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] mit Natriumnitrit in Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 110). — Hellgelbe Krystalle.

3-[4-Oxy-phenylnitrosamino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{23}H_{16}O_2N_4 = C_{10}H_6\langle{}^{N[N(NO)\cdot C_6H_4\cdot OH]}_{N}\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 3-[4-Oxy-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] mit Natriumnitrit in Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 28). — Rote Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 135°. — Beim Schütteln mit Zinkstaub und Eisessig entsteht das Ausgangsmaterial.

3-[4-Carboxy-phenylnitrosamino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{24}H_{16}O_3N_4 = C_{10}H_6\langle{}^{N[N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]}_{N}\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 3-[4-Carboxy-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] mit Natriumnitrit in Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 35). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Esssigsäure). Zersetzt sich bei 213—214°.

2-[2-Chlor-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{17}H_{11}N_2Cl = C_{10}H_6\langle{}^{NH}_{N}\rangle C\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 3-[4-Oxy-anilino]-2-[2-chlor-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 29). Beim Kochen von 3-[4-Nitro-anilino]-2-[2-chlor-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] mit Zinkstaub und Eisessig (F., *J. pr.* [2] **107**, 31). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214°. — Hydrojodid. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

3-Anilino-2-[2-chlor-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{23}H_{16}N_3Cl = C_{10}H_6\langle{}^{N(NH\cdot C_6H_5)}_{N}\rangle C\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) und 2-Chlor-benzaldehyd in Alkohol + Eisessig auf dem Wasserbad (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 20). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 231°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Bildet mit Natriumnitrit in Eisessig ein gelbes Nitrosamin. — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: 192° (Zers.).

3-[4-Nitro-anilino]-2-[2-chlor-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{23}H_{15}O_2N_4Cl = C_{10}H_6\langle{}^{N(NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}_{N}\rangle C\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von [4-Nitro-benzol]-⟨1azo1⟩-naphthylamin-(2) mit 2-Chlor-benzaldehyd in Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 31). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 283°. — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig p-Phenylendiamin und 2-[2-Chlor-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]. — Liefert ein gelbes Nitrosamin, das sich bei 105—107° zersetzt.

3-[4-Oxy-anilino]-2-[2-chlor-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{23}H_{16}ON_3Cl = C_{10}H_6\langle{}^{N(NH\cdot C_6H_4\cdot OH)}_{N}\rangle C\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von Phenol-⟨4azo1⟩-naphthylamin-(2) mit 2-Chlor-benzaldehyd in Alkohol + wenig Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. —

Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° 2-[2-Chlor-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]. — Gibt ein rotes Nitrosamin, das sich bei ca. 110° zersetzt.

2. ***N.N'-Benzenyl-naphthylendiamin-(1.8), 2-Phenyl-perimidin*** $C_{17}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 286)*. *B.* Beim Kochen von Naphthylendiamin-(1.8) mit Dibenzoylmethan in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (GASTALDI, CHERCHI, *G.* **44** I, 290). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187°.

3. ***7-Methyl-1.2-benzo-phenazin*** (2-Methyl-naphthophenazin) $C_{17}H_{12}N_2$, Formel I.

7-Methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (2-Methyl-phenylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{23}H_{18}ON_2$, Formel II. *B.* Das Eisenchlorid-Doppelsalz entsteht beim Behandeln von 3-Amino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-chlorphenylat-(10) mit Natriumnitrit in Schwefelsäure, Zersetzen der Diazonium-Verbindung mit Alkohol und Zufügen von salzsaurer Eisenchlorid-Lösung (ORLOW, Ж. **42**, 528; *C.* **1910** II, 481). — $C_{23}H_{17}N_2 \cdot Cl + FeCl_3$. Braune Krystalle (aus Eisessig). F: 205°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und sehr leicht in Alkohol und Eisessig mit orangeroter Farbe; die Lösungen in Alkohol und Eisessig fluorescieren schwach gelb. Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak 3-Amino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-chlorphenylat-(10). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter, in konz. Salzsäure mit gelber und in konz. Salpetersäure mit orangegelber Farbe.

4. ***[Indolyl-(3)]-[indolenyliden-(3)]-methan(?)*** $C_{17}H_{12}N_2$ = $C_6H_4\langle$C(:CH)·NH$\rangle$ C—CH=C $\langle$CH=N$\rangle C_6H_4$(?) *(S. 288)*. *B.* Das Perchlorat bezw. das Sulfat entsteht beim Versetzen einer Lösung von 2 Mol Indol und 1 Mol Orthoameisensäureäthylester in wenig Alkohol mit konz. Überchlorsäure bezw. konz. Schwefelsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] **84**, 217). — $C_{17}H_{12}N_2 + HClO_4$. Grünschimmernde rubinrote Nadeln. F: 276°. Ziemlich schwer löslich in heißem Methanol mit roter Farbe. — Sulfat. Färbt tannierte Baumwolle ponceaurot.

3. Stammkerne $C_{18}H_{14}N_2$.

1. ***3-[Chinolyl-(2)]-1.4-dihydro-chinolin*** bezw. ***3-[1.2-Dihydro-chinolyliden-(2)]-3.4-dihydro-chinolin*** $C_{18}H_{14}N_2$, Formel III bezw. IV.

[1-Methyl-chinolin-(2)]-[1-methyl-chinolin-(3)]-apocyaninhydroxyd, Base des „Dimethyl-xantho-apocyanins" $C_{20}H_{20}ON_2$, Formel V bezw. VI (R = CH_3). Zur Konstitution vgl. KÖNIG, *B.* **55** [1922], 3294; MILLS, ORDISH, *Soc.* **1928**, 81. — *B.* „Dimethyl-xantho-apocyanin-jodid" entsteht in geringer Menge neben „Dimethyl-erythro-apocyanin-jodid" (S. 82) beim Kochen von Chinolin-jodmethylat mit $^1/_2$ bis $^2/_3$ Mol methylalkoholischer Kalilauge oder besser mit Natriumäthylat-Lösung (KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 694, 701; vgl. a. Höchster Farbw., D.R.P. 154448; *C.* **1904** II, 967; *Frdl.* **7**, 326). — Die Lösungen der Salze fluorescieren gelbgrün (KAU., ST.). — Jodid $C_{20}H_{19}N_2 \cdot I$. Orangegelbe Nadeln (aus Methanol). Schmilzt oberhalb 300° (KAU., ST.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol

(H. F.; KAU., ST.). — Nitrat $C_{20}H_{19}N_2 \cdot NO_3$. Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich teilweise bei 120° (KAU., ST.). Löslich in Wasser und heißem Alkohol (H. F.; KAU., ST.).

[1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-chinolin-(3)]-apocyaninhydroxyd, Base des „Diäthyl-xantho-apocyanins" $C_{22}H_{24}ON_2$, Formel V bezw. VI (S. 81) ($R = C_2H_5$). Zur Konstitution vgl. KÖNIG, *B.* **55** [1922], 3294; MILLS, ORDISH, *Soc.* **1928**, 81. — *B.* „Diäthyl-xantho-apocyanin-jodid" entsteht in geringer Menge neben „Diäthyl-erythro-apocyanin-jodid" (s. u.) beim Kochen von Chinolin-jodäthylat mit $^1/_2$ bis $^2/_3$ Mol methylalkoholischer Kalilauge oder besser mit Natriumäthylat-Lösung (KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 694, 700; vgl. a. Höchster Farbw., D.R.P. 154448; *C.* **1904** II, 967; *Frdl.* **7**, 326). — Die Lösungen der Salze fluorescieren gelbgrün (KAU., ST.). — Jodid $C_{22}H_{23}N_2 \cdot I$. Orangegelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser), orangegelbe Prismen mit 1 CH_4O (aus Methanol). F: ca. 320° (Zers.) (KAU., ST.). Löslich in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe (H. F.).

2. *3-[Chinolyl-(4)]-1.4-dihydro-chinolin* bezw. *3-[1.4-Dihydro-chinolyliden-(4)]-3.4-dihydro-chinolin* $C_{18}H_{14}N_2$, Formel I bezw. II.

I. [Strukturformel: CH_2, C, N, NH, CH] II. [Strukturformel: CH_2, C, NH, N, CH]

[1-Methyl-chinolin-(3)]-[1-methyl-chinolin-(4)]-apocyaninhydroxyd, Base des „Dimethyl-erythro-apocyanins" $C_{20}H_{20}ON_2$, Formel III bezw. IV ($R = CH_3$). Zur

III. [Strukturformel: CH_2, C, N<R, CH; N, CH; R] IV. [Strukturformel: CH_2, C, N·R, N, CH; HO R]

Konstitution und Bildung vgl. den Artikel „Dimethyl-xantho-apocyanin" (S. 81). — Jodid $C_{20}H_{19}N_2 \cdot I$. Rote Nadeln. F: ca. 238° (Zers.) (KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 695). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (Höchster Farbw., D.R.P. 154448; *C.* **1904** II, 967; *Frdl.* **7**, 326). Liefert beim Behandeln mit Silberchlorid in Alkohol und Oxydieren des entstandenen Chlorids mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung die Verbindung $C_{20}H_{16}O_2N_2$(?) (s. u.) (K., ST.).

Verbindung $C_{20}H_{16}O_2N_2$(?). *B.* s. o. — Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 243° (K., ST., *B.* **44**, 699). — Verändert sich nicht beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge oder konz. Salzsäure auf 150° unter Druck.

[1-Äthyl-chinolin-(3)]-[1-äthyl-chinolin-(4)]-apocyaninhydroxyd, Base des „Diäthyl-erythro-apocyanins" $C_{22}H_{24}ON_2$, Formel III bezw. IV ($R = C_2H_5$). Zur Konstitution und Bildung vgl. den Artikel „Diäthyl-xantho-apocyanin" (s. o.). — Die freie Base entsteht beim Versetzen einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung des Jodids mit Alkali in Form eines unbeständigen, braunroten Pulvers (KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 695). — Bei der Oxydation des Chlorids mit Natriumdichromat-Lösung oder des Jodids mit Jod oder Pikrinsäure in Alkohol oder mit Brom in Chloroform entstehen Salze des Dichinolyl-(3.4')-bis-hydroxyäthylats (S. 84); bei der Oxydation mit Pikrinsäure bildet sich daneben in geringer Menge eine rote Verbindung vom Schmelzpunkt 162°, die beim Erhitzen mit Alkohol in das Dipikrat des Dichinolyl-(3.4')-bis-hydroxyäthylats übergeht. Das Chlorid gibt beim Oxydieren mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung die Verbindung $C_{22}H_{20}O_2N_2$(?) (S. 85). — Jodid $C_{22}H_{23}N_2 \cdot I$. Dunkelrote kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 210—220°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Chloroform, Aceton und Wasser, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die Lösung in Nitrobenzol ist carminrot und wird beim Aufbewahren erst blauviolett, dann braun; die Lösung in Eisessig ist braun und wird beim Aufbewahren gelb. Löslich in überschüssigen konzentrierten Mineralsäuren; die Lösungen sind fast farblos und werden beim Verdünnen mit Wasser oder beim Erwärmen farbig. Bei längerer Einw. von Mineralsäuren tritt Zersetzung ein. — Nitrat $C_{22}H_{23}N_2 \cdot NO_3$. Dunkelrote Prismen (aus Wasser). F: 169—170°. Leichter löslich in Wasser als das Jodid.

4. Stammkerne $C_{19}H_{16}N_2$.

1. *5-Phenyl-3-α-naphthyl-Δ^2-pyrazolin* $C_{19}H_{16}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C \cdot C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot N \end{matrix}$.

1.5-Diphenyl-3-α-naphthyl-Δ^2-pyrazolin $C_{25}H_{20}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C \cdot C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Styryl-α-naphthyl-keton mit 1,5 Mol salzsaurem Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (ALBRECHT, *M.* **35**, 1499). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 217°. Die Lösungen in Chloroform, Benzol und Alkohol zeigen gelbblaue Fluorescenz. Die Lösung in 80%iger Schwefelsäure ist hellgelb und wird auf Zusatz einer geringen Menge Natriumnitrit, Kaliumdichromat oder Ferrichlorid blau, auf Zusatz von Salpetersäure erst blau, dann smaragdgrün.

2. *[2-Methyl-indolyl-(3)]-[2-methyl-indolenyliden-(3)]-methan* $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_4<\frac{C \overline{\quad\quad} CH = C}{NH}>C\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot C<_{N}>C_6H_4$. Zur Konstitution vgl. KÖNIG, *J. pr.* [2] **84**, 205; ELLINGER, FLAMAND, *H.* **78**, 365; **91**, 15; SCHOLTZ, *B.* **46**, 2539; H. FISCHER, PISTOR, *B.* **56** [1923], 2316; ODDO, TOGNACCHINI, *G.* **53** [1923], 271. — *B.* Entsteht in Form der entsprechenden Salze beim Behandeln von 2-Methyl-indol mit Ameisensäure allein oder in Gegenwart von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Überchlorsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure (E., FL., *H.* **71**, 11; SCH., *B.* **46**, 2145, 2540) oder mit Orthoameisensäure-äthylester in wenig Alkohol bei Gegenwart von Überchlorsäure (K., *J. pr.* [2] **84**, 217, 218). Das Quecksilberchlorid- bezw. Quecksilberbromid-Doppelsalz entsteht aus 2-Methyl-indol und überschüssigem Knallquecksilber in methylalkoholischer Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (K., *J. pr.* [2] **84**, 211). Aus 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (E., FL., *H.* **71**, 9) oder beim Behandeln mit warmer methylalkoholischer Halogenwasserstoffsäure, Überchlorsäure oder Schwefelsäure (K., *J. pr.* [2] **84**, 214). Aus 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) und 2-Methyl-indol in alkoh. Salzsäure bei Zimmertemperatur (E., FL., *H.* **71**, 12). Bei längerem Kochen von Tris-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 3820) mit Eisessig (E., FL., *H.* **71**, 13; vgl. a. FI., P.). Die freie Base entsteht beim Behandeln der Salze mit Ammoniak (E., FL.; K., *J. pr.* [2] **84**, 216; SCH., *B.* **46**, 2146) oder bei der Einw. von Schwefelammonium auf die Quecksilberhalogenid-Doppelsalze (K.). — Gelbe Tafeln mit $1H_2O$ (K.). F: 234—237° (E., FL.), 230° (SCH., *B.* **46**, 2146), 229° (K.). Leicht löslich in Eisessig mit dunkelroter Farbe (SCH., *B.* **46**, 2146), löslich in Alkohol und Äther (E., FL.; O., T.), schwer löslich in Chloroform und Benzol (SCH.), fast unlöslich in Wasser (E., FL.). — Wird beim Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 230° teilweise in 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) und 2-Methyl-indol gespalten (E., FL.). Das Hydrobromid liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad 2-Methyl-indol-aldehyd-(3)-phenylhydrazon (K.). — $C_{19}H_{16}N_2 + HCl + CH_3\cdot OH$. Hellrote Nadeln. F: 248°; ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol mit orangegelber Farbe (K.). — $C_{19}H_{16}N_2 + HBr$. Rote Nadeln; färbt sich oberhalb 180° dunkel, schmilzt bei 236°; leicht löslich in heißem Alkohol (SCH., *B.* **46**, 2146). — $C_{19}H_{16}N_2 + HBr + CH_3\cdot OH$. Bräunlichrote Nadeln. F: 218° (K.). Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen im sichtbaren Gebiet: K., *J. pr.* [2] **84**, 208, 214. — $C_{19}H_{16}N_2 + HI + CH_3\cdot OH$. Braunrote Prismen. F: 228—230° (K.). — $C_{19}H_{16}N_2 + HClO_4$ (bei 100°). Grünschimmernde braunrote Krystalle oder orangefarbene Nadeln, die Methanol enthalten. F: 248° (Zers.) (K.); wird oberhalb 200° dunkel, sintert bei 230° und zersetzt sich bei 260° (SCH., *B.* **46**, 2146). Leicht löslich in Alkohol (SCH.). — $C_{19}H_{16}N_2 + H_2SO_4$ (bei 100°). Rote Nadeln. F: 215° (K.; vgl. a. E., FL.). — $C_{19}H_{16}N_2 + HNO_3$. Rubinrote Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich oberhalb 220° (SCH., *B.* **46**, 2540). — $C_{19}H_{16}N_2 + HCl + HgCl_2$. Violettschimmernde rote Nadeln (K.). — $C_{19}H_{16}N_2 + HCl + HgCl_2 + CH_3\cdot OH$. Grünschimmernde Nadeln oder Tafeln (aus Methanol). F: 197°; ziemlich schwer löslich in heißem Wasser mit orangegelber Farbe, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol; färbt tannierte Baumwolle orangegelb (K.). — $C_{19}H_{16}N_2 + HBr + HgBr_2 + CH_3\cdot OH$. Grünglänzende bräunlichrote Krystalle. F: 193° (K.). Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen im sichtbaren Gebiet: K., *J. pr.* [2] **84**, 208. — Formiat $C_{19}H_{16}N_2 + 2CH_2O_2$. Rote Nadeln (aus verd. Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 104°; leicht löslich in Alkohol (SCH., *B.* **46**, 2145).

5. **[2.5-Dimethyl-indolyl-(3)]-[2.5-dimethyl-indolenyliden-(3)]-methan** $C_{21}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Perchlorat bildet sich beim Erwärmen von 2 Mol 2.5-Dimethyl-indol mit je 1 Mol Orthoameisensäure-äthylester und konz. Überchlorsäure in Alkohol (KÖNIG, *J. pr.* [2] **84**, 217, 218). — Perchlorat $C_{21}H_{20}N_2 + HClO_4 + C_2H_5\cdot OH$. Hellrote Nadeln. Wird bei 120° alkoholfrei und färbt sich dabei tief karmoisinrot. F: 245°. Färbt tannierte Baumwolle rot.

6. **3.3';3.3'-Diisopropyliden-diindolenin** $C_{22}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Indol und Aceton in alkoh. Salzsäure (SCHOLTZ, *B.* **46**, 1087). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{22}H_{22}N_2 + HCl$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 169°.

7. **3.3';3.3'-Diisopropyliden-bis-[2-methyl-indolenin]** $C_{24}H_{26}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das salzsaure bezw. bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Behandeln von 2-Methyl-indol mit Aceton und alkoh. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur (SCHOLTZ, *B.* **46**, 1085). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183°.

Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid β-[2-Methyl-indolyl-(3)]-β-[1-acetyl-2-methyl-indolyl-(3)]-propan; bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein amorphes Produkt (SCH., *Ar.* **253**, 631, 634). — $C_{24}H_{26}N_2$ + HCl. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 172°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — $C_{24}H_{26}N_2$ + HBr. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 172°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

8. **α-Phenyl-γ-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-α-[chinolyl-(4)]-propan** $C_{25}H_{28}N_2$, s. nebenstehende Formel.

CH₂:CH·HC—CH—CH₂ | CH₂ | CH₂ | H₂C—NH CH₂·CH(C₆H₅)·C₉H₆N

α-Chlor-α-phenyl-γ-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-α-[chinolyl-(4)]-propan, „Chlorphenylcinchotoxyl" $C_{25}H_{27}N_2Cl$ = $CH_2:CH\cdot C_5H_9N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CCl(C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Phenylcinchotoxol (S. 141) mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid in Chloroform (COMANDUCCI, *C.* **1910** I, 1887). — Dunkelgelbe Schuppen. F: 148—155°. Fast unlöslich in Äther. — $C_{25}H_{27}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinische Masse (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 220°. — Pikrat $C_{25}H_{27}N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 121—122°.

9. **3.3';3.3'-Bis-[α-methyl-propyliden]-bis-[2-methyl-indol]** $C_{26}H_{30}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus 2-Methyl-indol und Methyläthylketon in alkoh. Salzsäure (SCHOLTZ, *B.* **46**, 1086). — Blättchen (aus Alkohol). F: 97°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{26}H_{30}N_2$ + HCl. Nadeln aus Essigester + Äther). F: 166°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester.

C<C(CH₃)(C₂H₅)>C / C(CH₃)(C₂H₅) ; N=C·CH₃ ; CH₃·C=N

O. Stammkerne $C_nH_{2n-24}N_2$.

1. Stammkerne $C_{18}H_{12}N_2$.

1. ***Dichinolyl-(2.3')*** $C_{18}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 293)*. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Chinolin mit Natriumamid in Toluol, Xylol, Petroleum oder Vaseline auf Temperaturen zwischen 80° und 150° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **46**, 1232; *C.* **1915** I, 1065; TSCH., SAZEPINA, Ж. **50**, 554; *C.* **1923** III, 1023). Aus dem „Dichinolin vom Schmelzpunkt 185°" (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 138) durch Einw. von feuchter Luft oder rascher durch Einw. von Luft auf die Lösung in Mineralsäuren oder beim Behandeln mit salpetriger Säure (TSCH., SA.). Beim Destillieren von 4.4'-Dioxy-dichinolyl-(2.3') oder von Chinacridonsäure (Syst. No. 3693) mit Zinkstaub (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 482). Beim Erhitzen von Dichinolyl-(2.3')-carbonsäure-(2') (IHNATOWICZ, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 188). — Krystalle (aus Xylol). F: 175° (I., N.; TSCH., SA.). — Liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Kaliumcyanid in Wasser 1-Benzoyl-3-[chinolyl-(2)]-1.2-dihydrochinolin-carbonsäure-(2)-nitril, eine Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 225° (Zers.) und andere Produkte (I., N., *B.* **52**, 186).

2. ***Dichinolyl-(3.4')*** $C_{18}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

Bis-hydroxyäthylat $C_{22}H_{24}O_2N_2$ = $(HO)(C_2H_5)NC_9H_6\cdot C_9H_6N(C_2H_5)(OH)$. *B.* Entsteht in Form der entsprechenden Salze aus „Diäthyl-erythro-apocyanin-jodid" (S. 82) beim Kochen mit Jod oder Pikrinsäure und Alkohol oder beim Behandeln mit Brom in Chloroform sowie aus „Diäthyl-erythro-apocyanin-chlorid" beim Kochen mit Natriumdichromat-Lösung (KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 696). — Das Dijodid liefert beim Versetzen mit Kalilauge einen gelbroten Niederschlag, der beim Stehenlassen oder rascher bei Gegenwart eines Oxydationsmittels in die Verbindung $C_{22}H_{20}O_2N_2$(?) (S. 85) übergeht (K., ST.). — Bromidjodid-perbromid $C_{22}H_{22}N_2BrI + 5Br$(?). Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 197—199° (K., ST.). — Dijodid $C_{22}H_{22}N_2I_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198°; leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (K., ST.). — Perjodid $C_{22}H_{22}N_2I_2$ + 3I. Zur Zusammensetzung vgl. K., VONDERWAHL, *B.* **45**, 1409 Anm. Dunkelbraunrotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 152° (Zers.); schwer löslich in Alkohol (K., ST.). — Dichromat $C_{22}H_{22}N_2Cr_2O_7$. Zur Zusammensetzung vgl. K., V. Gelbrote Nadeln (aus Wasser). F: 210° (Zers.) (K., ST.). — Dipikrat $C_{22}H_{22}N_2(C_6H_2O_7N_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187° (K., ST.).

Verbindung $C_{22}H_{20}O_2N_2$(?). *B.* s. S. 84. Entsteht auch, wenn man „Diäthyl-erythro-apocyanin-jodid" (S. 82) mit Silberchlorid in Alkohol behandelt und das entstandene Chlorid mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung in der Kälte oxydiert (K., St., *B.* **44**, 698). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 176°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Ligroin und Äther, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform; löslich in heißer verdünnter Salzsäure. — Wird durch Salpetersäure leicht nitriert. — Chloroplatinat. F: ca. 196—197°.

3. ***1(CH₂).2-Benzylen-perimidin, Phthaloperin*** $C_{18}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel *(vgl. S. 297)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Naphthylendiamin-(1.8) und Phthalid beim Erhitzen auf 180—200° (Bistrzycki, Schmutz, *A.* **415**, 12). Aus Phthalaldehyd und Naphthylendiamin-(1.8) (Vagliasindi zit. bei B., Sch., *A.* **415**, 3). — Hellgelbe Nadeln. F: 170° (V.). — $C_{18}H_{12}N_2 + HCl$. Braunes Krystallpulver (aus alkoh. Salzsäure) (B., Sch.).

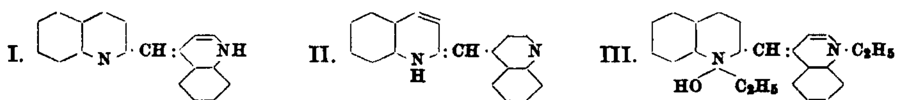
2. Stammkerne $C_{19}H_{14}N_2$.

1. ***3.6-Diphenyl-1.6-dihydro-{[cyclopentadieno-(3'.5')]-1'.2':4.5-pyridazin}*** $C_{19}H_{14}N_2 = HC\!\!<\!\!\begin{array}{l}CH\cdot C:C(C_6H_5)\cdot NH\\ CH:C\cdot C(C_6H_5):N\end{array}$.

4'-Nitro-3.6-diphenyl-1.6-dihydro-{[cyclopentadieno-(3'.5')]-1'.2':4.5-pyridazin} $C_{19}H_{13}O_2N_3 = O_2N\cdot C\!\!<\!\!\begin{array}{l}CH\cdot C:C(C_6H_5)\cdot NH\\ CH:C\cdot C(C_6H_5):N\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-1.2-dibenzoyl-cyclopentadien-(2.5) mit Hydrazin in Alkohol + Benzol auf dem Wasserbad (Hale, *Am. Soc.* **38**, 2544). — Orangerote Prismen (aus Aceton). Zersetzt sich bei 275—280°. Löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser; löslich in alkoh. Natronlauge.

4'-Nitro-1.3.6-triphenyl-1.6-dihydro-{[cyclopentadieno-(3'.5')]-1'.2':4.5-pyridazin} $C_{25}H_{17}O_2N_3 = O_2N\cdot C\!\!<\!\!\begin{array}{l}CH\cdot C:C(C_6H_5)\cdot N\cdot C_6H_5\\ CH:C\cdot C(C_6H_5):N\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-1.2-dibenzoyl-cyclopentadien-(2.5) mit Phenylhydrazin in Benzol auf dem Wasserbad (Hale, *Am. Soc.* **38**, 2544). Aus dem Monophenylhydrazon des 4-Nitro-1.2-dibenzoyl-cyclopentadiens-(2.5) beim Erwärmen mit oder ohne Lösungsmittel (H., Thorp, *Am. Soc.* **35**, '·; vgl. H.). — Orangerote Prismen (aus Chloroform). F: 287°; löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Aceton, Essigester und Eisessig, unlöslich in Ligroin, Alkohol, Äther und Wasser (H.).

2. ***[Chinolyl-(2)]-[1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-methan*** bezw. ***[1.2-Dihydro-chinolyliden-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan*** $C_{19}H_{14}N_2$, Formel I bezw. II.



[1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd, Diäthylisocyaninhydroxyd, Base des Äthylrots $C_{23}H_{24}ON_2$, Formel III, bezw. desmotrope Form *(S. 298)*. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von Chinaldin-jodäthylat mit 4-Chlor-chinolin-jodäthylat in alkoh. Kalilauge (Kaufmann, Vonderwahl, *B.* **45**, 1417). — Jodid $C_{23}H_{23}N_2\cdot I$, Äthylrot. Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Wasser im sichtbaren Gebiet: K., V., *B.* **45**, 1412. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren und Essigsäure, schwerer in Kohlensäure. Wird beim Kochen mit überschüssigen Alkalilaugen zersetzt. — $C_{23}H_{23}N_2\cdot I + HI + H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 233—234°. Geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol sowie beim Erhitzen auf 70—100° in Äthylrot über. — $C_{23}H_{23}N_2\cdot I + CH_3\cdot OH$. Prismen oder Tafeln. Triklin-pseudomonoklin (Sabot). Ist im durchfallenden Licht grünlich-purpurrot und zeigt schwachen Dichroismus. — $C_{23}H_{23}N_2\cdot I + C_2H_5\cdot OH$. Grüne Nadeln. Ist im durchfallenden Licht grünlich-purpurrot. Ist stark pleochroitisch (S.). — $C_{23}H_{23}N_2\cdot I + C_5H_{11}\cdot OH$. Krystalle. Stark dichroitisch (S.).

3. ***Di-[chinolyl-(6)]-methan*** $C_{19}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Diamino-diphenylmethan mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure (Borsche, Kienitz, *B.* **43**, 2334). — Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 160°. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195—197°. Schwer löslich.

3. Stammkerne $C_{20}H_{16}N_2$.

1. ***2-Benzhydryl-benzimidazol*** $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Diphenylessigsäure auf 150—160° (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* 45, 3495). — Nadeln. F: 218—220°. Löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in kaltem Eisessig. Sehr schwer löslich in siedender $10^0/_0$iger Salzsäure, leicht in kalter konzentrierter Schwefelsäure.

2. ***[Chinolyl-(2)]-[2-methyl-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-methan*** bezw. ***[1.2-Dihydro-chinolyliden-(2)]-[2-methyl-chinolyl-(4)]-methan*** $C_{20}H_{16}N_2$, Formel I bezw. II.

[1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-2-methyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{24}H_{26}ON_2$, Formel III, bezw. desmotrope Form *(S. 301)*. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von Chinaldin-jodäthylat mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (KAUFMANN, VONDERWAHL, *B.* 45, 1414). — Jodid $C_{24}H_{25}N_2 \cdot I + H_2O$. Blaue Krystalle (aus verd. Alkohol). Monoklin (SABOT). Ist dichroitisch (rotviolett). F: 183°. Löslich in Wasser. Absorptionsspektrum der Lösungen im sichtbaren Gebiet: K., V. — Perjodid. Rotviolette Nadeln (aus Aceton). F: ca. 160—162°. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{24}H_{25}N_2 \cdot I + 2I + HI$. Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 196°.

3. ***2.2'-Dimethyl-dichinolyl-(6.6')*** $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 303)*. *B.* Eine Verbindung, der anscheinend diese Konstitution zukommt, entsteht bei mehrmonatiger Einw. von Sonnenlicht auf ein Gemisch aus Chinaldin und Acetophenon (PATERNÒ, *G.* 44 I, 246). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209°. — Pikrat. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 230° (Zers.).

4. ***8.8'-Dimethyl-dichinolyl-(6.6')*** $C_{20}H_{16}N_2$, Formel IV *(S. 303)*.

S. 303, Z. 12 v. o. statt „o-Toluidin" lies „o-Tolidin".

5. ***α-[2-Methyl-indolyl-(3)]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen*** $C_{20}H_{16}N_2$, Formel V.

Hydroxymethylat $C_{21}H_{20}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot CH:CH \cdot C_8H_5(CH_3)N$. *B.* Das Jodid bezw. Perchlorat entsteht beim Kochen von Chinaldin-jodmethylat bezw. dem entsprechenden Perchlorat mit 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) und einer geringen Menge Piperidin in Methanol (KÖNIG, *J. pr.* [2] 86, 519). — Chlorid $C_{21}H_{19}N_2 \cdot Cl$. Orangerot. Schmilzt oberhalb 290°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Färbt tannierte Baumwolle orangerot. Gibt mit Mercurichlorid ein Doppelsalz. — Jodid $C_{21}H_{19}N_2 \cdot I$. Braunrote Krystalle. Schmilzt oberhalb 280°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und heißem Wasser mit gelbroter Farbe. Beim Versetzen der Suspension in Chloroform, Alkohol oder Aceton mit konz. Natronlauge entstehen blaugrüne, goldglänzende, halogenfreie Nadeln, die sich nach Zusatz von Wasser allmählich in ein braunes Produkt umwandeln. — Perchlorat $C_{21}H_{19}N_2 \cdot ClO_4$. Braunrote Nadeln. Schmilzt oberhalb 300° unter explosionsartiger Zersetzung.

6. ***α-[2-Methyl-indolyl-(3)]-β-[chinolyl-(4)]-äthylen*** $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel.

Hydroxymethylat $C_{21}H_{20}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot CH:CH \cdot C_8H_5(CH_3)N$. *B.* Das Jodid bezw. Perchlorat entsteht beim Kochen von Lepidin-jodmethylat bezw. dem entsprechenden Perchlorat mit 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) und einer geringen Menge Piperidin in Methanol (KÖNIG, *J. pr.* [2] 86, 521, 522). — Beim Schütteln der Suspension des Perchlorats in Aceton mit Natronlauge entsteht α-[2-Methyl-indolenyliden-(3)]-β-[1-methyl-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-äthan (S. 87). — Jodid $C_{21}H_{19}N_2 \cdot I$. Krystalle mit $1CH_4O$ (aus Methanol). Schmilzt oberhalb 300°. Färbt tannierte Baumwolle bläulichrot.

7. *α-[2-Methyl-indolenyliden-(3)]-β-[1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-äthan* $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel.

HN⟨⟩C:CH·CH:C⟨⟩N, CH_3

α-[2-Methyl-indolenyliden-(3)]-β-[1-methyl-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-äthan $C_{21}H_{18}N_2$ = $CH_3 \cdot NC_9H_6{:}CH \cdot CH{:}C_8H_4(CH_3)N$. *B.* Beim Schütteln einer Suspension des Perchlorats des α-[2-Methyl-indolyl-(3)]-β-[chinolyl-(4)]-äthylen-hydroxymethylats (S. 86) in Aceton mit Natronlauge (König, *J. pr.* [2] **85**, 517, 522). — Blauschimmernde Nadeln, die an der Luft oberflächlich braun werden. F: 240° (Zers.). Krystallisiert aus Chloroform in grünglänzenden Nadeln mit $2CHCl_3$; bei 150° entweicht das Chloroform, wobei die Nadeln grünbraun werden. Löst sich im Wasser mit gelbroter, in Alkohol mit rotvioletter, in Chloroform mit blauvioletter, in Pyridin und Nitrobenzol mit blauer Farbe. — Geht bei der Einw. von Wasser teilweise in eine in goldgelben Nadeln krystallisierende Verbindung über, die beim Behandeln mit Säuren die entsprechenden Salze des Hydroxymethylats zurückliefert.

4. Stammkerne $C_{21}H_{18}N_2$.

1. *2.4.5-Triphenyl-Δ^2-imidazolin, Amarin* $C_{21}H_{18}N_2$ = $C_6H_5 \cdot HC$—N⟩C·C_6H_5 / $C_6H_5 \cdot HC \cdot NH$ *(S. 304).* Beim Versetzen einer Suspension von Amarin in verd. Alkohol mit Wasserstoffperoxyd und Natriumhypochlorit-Lösung tritt bläulichgelbe Lumineszenz auf (Blanchetière, *C. r.* **157**, 118). Lumineszenz bei der Einw. von Chlorwasser und Bromwasser auf eine Lösung von Amarin in alkoh. Natronlauge: Weiser, *C.* **1921** III, 1057. — Physiologische Wirkung: Auvermann, *Ar. Pth.* **84**, 171.

2. *Diphenyl-di-α-pyrryl-methan* $C_{21}H_{18}N_2$ = HC——CH HC——CH / HC·NH·C·$C(C_6H_5)_2$·C·NH·CH. *B.* Beim Erwärmen von Pyrrol mit Benzophenon in alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (Tschelinzew, Tronow, Terentjew, Ж. **47**, 1214; *C.* **1916** I, 1247). Durch Einw. von Pyrrolmagnesiumbromid auf Benzophenon in Äther (Tsch., Tr., Te.). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 264°. Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, Aceton und Bromoform, schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Essigsäure.

5. 2.4.2'.4'-Tetramethyl-dichinolyl-(6.6') $C_{22}H_{20}N_2$,

s. nebenstehende Formel *(S. 311).* *B.* Aus N.N'-Bis-[acetyl-isopropyliden]-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 63) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (Turner, *Soc.* **107**, 1498). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt blaue, die Lösung in verd. Salpetersäure grünblaue Fluorescenz.

CH_3, CH_3, CH_3·N, N·CH_3

6. Stammkerne $C_{23}H_{22}N_2$.

1. *5.5'-Benzal-bis-[2-(α.γ-butadienyl)-pyrrol]* $C_{23}H_{22}N_2$ = [HC——CH / CH_2:CH·CH:CH·C·NH·C—]$_2$CH·C_6H_5. *B.* Beim Erwärmen von 2-[α.γ-Butadienyl]-pyrrol (Ergw. Bd. XX/XII, S. 89) mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad (Scholtz, *B.* **45**, 746). — Krystalle (aus Pyridin + Alkohol). F: 118—120°.

2. *Bis-[2.3-trimethylen-indolyl-(5)]-methan* $C_{23}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4.4'-Dihydrazino-diphenylmethan mit Cyclopentanon in verd. Alkohol und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Eisessig (Borsche, Kienitz, *B.* **43**, 2337). — Gelbliches Pulver (aus verd. Essigsäure). F: 262°.

[H_2C——C / H_2C⟨CH_2⟩C⟨NH⟩]$_2$$CH_2$

7. Bis-[2.3-tetramethylen-indolyl-(5)]-methan, Bis-[5.6.7.8-tetrahydro-carbazolyl-(3)]-methan $C_{25}H_{26}N_2$, s. nebenstehende Formel.

[H_2C⟨CH_2⟩C / H_2C⟨CH_2⟩C⟨NH⟩]$_2$$CH_2$

B. Beim Behandeln von 4.4'-Dihydrazino-diphenylmethan mit Cyclohexanon in verd. Alkohol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Eisessig (Borsche, Kienitz, *B.* **43**, 2336). — Gelbliches Krystallpulver (aus wäßr. Aceton). Die bei 80° im Vakuum getrocknete Substanz schmilzt, langsam erhitzt, bei 281—282° (B., Manteuffel, *B.* **67** [1934], 144).

8. **Bis-[2.3-pentamethylen-indolyl-(5)]-methan** $C_{27}H_{30}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4.4'-Dihydrazino-diphenylmethan mit Suberon in verd. Alkohol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Eisessig (BORSCHE, KIENITZ, *B.* **43**, 2337). — Bräunliche Krystallkörner. Sintert beim Erhitzen auf 300°, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Eisessig.

P. Stammkerne $C_nH_{2n-26}N_2$.

1. **[Acenaphthyleno-1'.2':2.3-chinoxalin], 2.3-[Naphthylen-(1.8)]-chinoxalin, Benzo-[naphthylen-(1.8)]-pyrazin** $C_{18}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel.

2.3-[Naphthylen-(1.8)]-chinoxalin-mono-hydroxyphenylat $C_{24}H_{16}ON_2 = C_{18}H_{10}N_2(C_6H_5)(OH)$. *B.* Das Nitrat entsteht bei schwachem Erwärmen von Acenaphthenchinon mit 2-Amino-diphenylamin in Eisessig und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser und einer geringen Menge Salpetersäure; die freie Base erhält man beim Behandeln des Nitrats mit verd. Ammoniak (ULLMANN, CASSIRER, *B.* **43**, 441). — Gelbgrüner Niederschlag. Löslich in Alkohol und Chloroform. — Liefert beim Kochen mit Methanol den Methyläther $C_{25}H_{18}ON_2$ (gelbe Krystalle; F: 180—185°; leicht löslich in siedendem Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz). — Nitrat $C_{24}H_{15}N_2\cdot NO_3$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol mit gelber Farbe, unlöslich in Benzol und Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb. Färbt tannierte Baumwolle citronengelb. — Dichromat $(C_{24}H_{15}N_2)_2Cr_2O_7$. Gelbbraunes Krystallpulver. Unlöslich in siedendem Wasser. — $2C_{24}H_{15}N_2\cdot Cl + ZnCl_2$. Gelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser.

6-Chlor-2.3-[naphthylen-(1.8)]-chinoxalin-hydroxyphenylat-(4) $C_{24}H_{15}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat entsteht bei schwachem Erwärmen von Acenaphthenchinon mit 5-Chlor-2-amino-diphenylamin in Eisessig und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser und einer geringen Menge Salpetersäure (ULLMANN, CASSIRER, *B.* **43**, 442). — Die freie Base liefert beim Kochen mit Methanol den Methyläther $C_{25}H_{17}ON_2Cl$ (hellgrüne Blättchen; schmilzt zwischen 200° und 220°; leicht löslich in Chloroform mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz). — Nitrat $C_{24}H_{14}ClN_2\cdot NO_3$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb. Färbt tannierte Baumwolle grünlichgelb.

2. Stammkerne $C_{20}H_{14}N_2$.

1. ***2.3-Diphenyl-chinoxalin*** $C_{20}H_{14}N_2$, Formel I.

5-Nitro-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{20}H_{13}O_2N_3$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-phenylendiamin-(1.2) mit Benzil in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 165). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 169—170°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. ***9.10-Dihydro-[chinolino-2'.3':2.3-acridin], lin.-Dihydrochinacridin*** $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In sehr geringer Menge aus lin.-Chinacridonchinon (Syst. No. 3637) bei der Zinkstaub-Destillation im Wasserstoff-Strom unter vermindertem Druck (LEŚNIAŃSKI, *B.* **51**, 705). — Dunkelrotes, metallisch glänzendes Krystallpulver (aus Benzol). F: 379° (korr.; Zers.). Löslich in heißem Alkohol mit rotgelber Farbe und grüngelber Fluorescenz. Leicht löslich in Essigsäure mit violetter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe. — Hydrochlorid. Violettblau.

3. Stammkerne $C_{21}H_{16}N_2$.

1. ***3.4.5-Triphenyl-pyrazol*** $C_{21}H_{16}N_2$ = $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N$.

1.3.4.5-Tetraphenyl-pyrazol $C_{27}H_{20}N_2$ = $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erwärmen von Phenyl-dibenzoyl-methan mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (MARSHALL, *Soc.* **107**, 521). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

2. ***2.4.5-Triphenyl-imidazol, 2.4.5-Triphenyl-glyoxalin, Lophin*** $C_{21}H_{16}N_2$ = $C_6H_5\cdot C$—N / $C_6H_5\cdot C\cdot NH$ >$C\cdot C_6H_5$ *(S. 318).* *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Desoxybenzoin-oxim oder α-Benzoin-oxim auf 270° bezw. 240° (KÖTZ, WUNSTORF, *J. pr.* [2] **88**, 525, 527). — Lophin luminesciert grünlichgelb beim Versetzen einer Suspension in verd. Alkohol mit Wasserstoffperoxyd und Natriumhypochlorit-Lösung (BLANCHETIÈRE, *C. r.* **157**, 118). Luminescenz beim Versetzen einer Lösung in schwach alkalischem Alkohol mit Wasserstoffperoxyd und Hämatin: VILLE, DERRIEN, *C. r.* **156**, 2021. Lophin läßt sich beim Kochen mit Natrium und Alkohol nicht reduzieren (BILTZ, KREBS, *A.* **391**, 210, 213).

1.2.4.5-Tetraphenyl-imidazol, N-Phenyl-lophin $C_{27}H_{20}N_2$ = $C_6H_5\cdot C$——N / $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)$ >$C\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei mehrtägigem Erhitzen von Anilin mit Benzaldehyd-cyanhydrin auf 150—160° (EVEREST, MCCOMBIE, *Soc.* **99**, 1756, 1762). Beim Erhitzen von ms-Benzoylanilino-desoxybenzoin mit konz. Ammoniak auf 210—220° (E., McC., *Soc.* **99**, 1748). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Läßt sich ohne Zersetzung destillieren. Leicht löslich in Eisessig, Anilin und Benzol, löslich in heißem Methanol, Aceton, Alkohol und Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Würfel (aus Eisessig). F: 250°. — $2C_{27}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotes Krystallpulver. — Pikrat $C_{27}H_{20}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 199°.

1-[3-Chlor-phenyl]-2.4.5-triphenyl-imidazol, N-[3-Chlor-phenyl]-lophin $C_{27}H_{19}N_2Cl$ = $C_6H_5\cdot C$——N / $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4Cl)$ >$C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von ms-[N-Benzoyl-3-chlor-anilino]-desoxybenzoin mit Ammoniak im Rohr auf 230° (BAILEY, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2276). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 3-Chlor-anilin mit Benzaldehydcyanhydrin auf 130° (B., McC., *Soc.* **101**, 2273, 2276). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°.

3. ***1-Phenyl-4-p-tolyl-phthalazin*** $C_{21}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1-Benzoyl-2-p-toluyl-benzol mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] **23**, 376). — Blättchen. F: 117°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol sowie in verd. Mineralsäuren.

(Formel: $C_6H_4\cdot CH_3$; N; N; C_6H_5)

4. ***2-Phenyl-3-benzyl-chinoxalin*** $C_{21}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen der drei Formen des Phenyl-benzyl-glyoxals (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 397) mit o-Phenylendiamin in Alkohol (WIDMAN, *B.* **49**, 484; JÖRLANDER, *B.* **50**, 416). — Prismen (aus Alkohol). F: 98—99°; sehr leicht löslich in warmem Alkohol (W.).

(Formel: N; $\cdot CH_2\cdot C_6H_5$; N; $\cdot C_6H_5$)

2-[4-Chlor-phenyl]-3-benzyl-chinoxalin $C_{21}H_{15}N_2Cl$ = $N_2C_8H_4(C_6H_4Cl)(CH_2\cdot C_6H_5)$. *B.* Beim Erwärmen von [4-Chlor-phenyl]-benzyl-glyoxal mit o-Phenylendiamin in Alkohol (JÖRLANDER, *B.* **50**, 419). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Löslich in warmem Alkohol, leicht löslich in Benzol und Eisessig.

2-Phenyl-3-[3-nitro-benzyl]-chinoxalin $C_{21}H_{15}O_2N_3$ = $N_2C_8H_4(C_6H_5)(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-[3-nitro-benzyl]-glyoxal mit o-Phenylendiamin in Alkohol (BODFORSS, *B.* **49**, 2812). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122°.

5. ***α-[Chinolyl-(2)]-γ-[1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-α-propylen*** $C_{21}H_{16}N_2$, Formel I.

I. (N, H) :CH·CH:CH· (N)   II. (N, C_2H_5) :CH·CH:CH· (N, HO, C_2H_5)

Bis-[1-äthyl-chinolin-(2)]-trimethin-cyaninhydroxyd, Base des Pinacyanols $C_{25}H_{26}ON_2$, Formel II *(S. 320).* *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von Chinaldin-jod-

äthylat mit Formaldehyd in alkoh. Natronlauge (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **98**, 213; vgl. a. LAUER, HORIO, *J. pr.* [2] **143** [1935], 311). Salze der Pinacyanolbase bilden sich auch, neben anderen Produkten, bei der Oxydation von Chinaldin-jodäthylat mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (F., *J. pr.* [2] **98**, 219; vgl. AGFA, D.R.P. 155541; *C.* **1904** II, 1527; *Frdl.* **7**, 329) oder bei der Oxydation der aus Chinaldin-jodäthylat durch Kalilauge gewonnenen Base mit Luft bei Gegenwart von Kohlendioxyd in äther. Lösung (F., *J. pr.* [2] **98**, 220; vgl. dazu KÖNIG, *B.* **55** [1922], 3305). — Das Chlorid liefert beim Oxydieren mit überschüssiger alkalischer Kaliumferricyanid-Lösung N-Äthyl-α-chinolon (F.). — Chlorid $C_{25}H_{25}N_2\cdot Cl$ (bei 110°). Hellblaugrüne alkoholhaltige Prismen und Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 263° (F.). Ziemlich leicht löslich in Wasser mit violettroter, in Alkohol mit blauer Farbe. Die Lösungen sind dichroitisch. Lichtabsorption in Alkohol im sichtbaren Gebiet: F. Die Lösungen werden durch Säuren entfärbt; bei nachfolgendem Versetzen mit Ammoniak oder Alkalilauge kehrt die Farbe wieder. — Bromid $C_{25}H_{25}N_2\cdot Br$. Blaugrüne Prismen (aus Alkohol). F: ca. 274—275° (Zers.) (F.). Viel leichter löslich in Alkohol als das Jodid. Die blaue dichroitische Lösung in Alkohol wird beim Versetzen mit Wasser rot. — $C_{25}H_{25}N_2\cdot Br + HBr + 4Br$. Bräunlichgelber Niederschlag (F.). — Jodid (Pinacyanol, Sensitol Red) $C_{25}H_{25}N_2\cdot I$. Blaugrüne Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 276—278° (Zers.) (F.). Die Lösungen in Methanol und Alkohol sind dichroitisch (blau, rot) und werden beim Verdünnen mit Wasser rotviolett. Die Lösung in Pyridin ist blau und zeigt schwachen Dichroismus. Lichtabsorption der Lösung in Alkohol im sichtbaren Gebiet: F. — $C_{25}H_{25}N_2\cdot I + HBr + 4Br$. Rötlichgelbes Krystallpulver. Unbeständig (F.). — $C_{25}H_{25}N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (F.). — Pikrat $C_{25}H_{25}N_2\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Grünlichbraunes Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 260° (F.).

6. *α-[Indolyl-(3)]-ε-[indolenyliden-(3)]-α.γ-pentadien* $C_{21}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. — Verbindung des Hydrobromids mit Pyridin $C_{21}H_{16}N_2 + HBr + C_5H_5N$. *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol Indol mit 2 Mol Pyridin und 1 Mol Bromcyan in Äther + Methanol und vorsichtigen Versetzen des Reaktionsgemisches mit Bromwasserstoffsäure (KÖNIG, SCHRECKENBACH, *J. pr.* [2] **87**, 255). Dunkelblaues Krystallpulver (aus verd. Methanol). Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Aceton, schwer in Wasser.

4. Stammkerne $C_{22}H_{18}N_2$.

1. *1.4-Di-p-tolyl-phthalazin* $C_{22}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 1.2-Di-p-toluyl-benzol mit Hydrazinhydrat in Benzol + Alkohol (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] **23**, 390). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221°. Löslich in verd. Salzsäure.

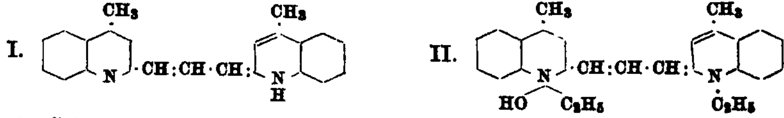
2. *2-p-Tolyl-3-benzyl-chinoxalin* $C_{22}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Tolyl-benzyl-glyoxal und o-Phenylendiamin in Alkohol (JÖRLANDER, *B.* **50**, 419). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112° bis 113°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther und Benzol.

5. Stammkerne $C_{23}H_{20}N_2$.

1. *3-[2.4-Dimethyl-phenyl]-2-benzyl-chinoxalin* $C_{23}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-glyoxal und o-Phenylendiamin (JÖRLANDER, *B.* **50**, 1460). — Blätter (aus Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol.

2. *3-[3.4-Dimethyl-phenyl]-2-benzyl-chinoxalin* $C_{23}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-glyoxal und o-Phenylendiamin (JÖRLANDER, *B.* **50**, 1460). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

3. *α-[4-Methyl-chinolyl-(2)]-γ-[4-methyl-1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-α-propylen* $C_{23}H_{20}N_2$, Formel I.



Bis-[1-äthyl-4-methyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninhydroxyd („α-Pseudodicyaninhydroxyd") $C_{27}H_{30}ON_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. MILLS, HAMER, *Soc.*

117 [1920], 1551; M., ODAMS, *Soc.* **125** [1924], 1917, 1920. — *B.* Bis-[1-äthyl-4-methyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid entsteht neben [1-Äthyl-4-methyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-2-methyl-chinolin-(4)]-trimethincyaninjodid (s. u.) und anderen Farbstoffen beim Kochen von 2 Mol 2.4-Dimethyl-chinolin-jodäthylat mit 1 Mol alkoh. Kalilauge unter Luftzutritt; Trennung durch Überführen in die Bromide (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **98**, 223). — Bromid. Krystallisiert schlecht. Sehr leicht löslich in Alkohol (F.). Die Lösungen sind violettblau und werden durch Mineralsäuren entfärbt. Lichtabsorption der Lösung in Alkohol im sichtbaren Gebiet: F. — Jodid. Grüne, bronceglänzende Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Alkohol mit blauer Farbe (F.). — Pikrat $C_{27}H_{29}N_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Krystalle (aus Alkohol) (F.).

4. ***α-[4-Methyl-chinolyl-(2)]-γ-[2-methyl-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-propylen*** bezw. ***α-[4-Methyl-1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-γ-[2-methyl-chinolyl-(4)]-α-propylen*** $C_{23}H_{20}N_2$, Formel I bezw. II.

I. II. III.

[1-Äthyl-4-methyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-2-methyl-chinolin-(4)]-trimethincyaninhydroxyd („α-Dicyaninhydroxyd") $C_{27}H_{30}ON_2$, Formel III bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution und Bildung vgl. den vorangehenden Artikel. — Bromid. Gelbe Blättchen (aus Alkohol) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **98**, 224). Die Lösungen sind im auffallenden Licht blau, im durchfallenden Licht rot und werden durch Mineralsäuren entfärbt. Lichtabsorption der Lösung in Alkohol im sichtbaren Gebiet: F. — Pikrat $C_{27}H_{29}N_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Dunkle Nädelchen (aus Alkohol).

5. ***α-[2-Methyl-indolyl-(3)]-ε-[2-methyl-indolenyliden-(3)]-α.γ-pentadien*** $C_{23}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 2-Methyl-indol mit Pyridin und Bromcyan in Methanol + Äther und kocht das entstandene Monohydrobromid mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (KÖNIG, SCHRECKENBACH, *J. pr.* [2] **87**, 249). — Blauschwarze Nadeln (aus Chloroform oder Methanol). Löslich in Methanol und Alkohol mit roter, in Chloroform mit brauner Farbe, unlöslich in Äther und Benzol. — Verhalten der freien Base beim Erhitzen auf 220°: K., SCH. Das Monohydrobromid liefert beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin und Alkohol 2-Methyl-indol und ε-Phenylhydrazono-α-[2-methyl-indolyl-(3)]-α.γ-pentadien (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 311). — $C_{23}H_{20}N_2 + HCl$. Grüne Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{23}H_{20}N_2 + HBr$. Goldglänzende Blättchen. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Aceton, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. Färbt tannierte Baumwolle blau. — $C_{23}H_{20}N_2 + 2HBr$(?). Blaugrüne Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bereits beim Trocknen. — $C_{23}H_{20}N_2 + HClO_4$. Grüne, goldglänzende Krystalle. Krystallisiert aus Methanol in methanolhaltigen blaugrünen Nadeln. Schwer löslich. — Verbindung des Dihydrobromids mit Pyridin $C_{23}H_{20}N_2 + 2HBr + C_5H_5N$. Grünschillernde Nadeln (aus Methanol).

6. 6-tert.-Butyl-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{24}H_{22}N_2$, Formel IV.

4-[4-tert.-Butyl-phenyl]-6-tert.-butyl-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd $C_{34}H_{36}ON_2$, Formel V. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 6-Amino-3.4'-di-tert.-butyl-diphenylamin mit Benzil in alkoh. Salzsäure (MALHERBE, *B.* **52**, 324). — Grüngelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165—167°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Äther mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz, die auf Zusatz von Säuren verschwindet. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist himbeerrot und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb. Die Lösung in konz. Salzsäure ist orangerot und wird beim Verdünnen mit Wasser grüngelb.

7. Stammkerne $C_{25}H_{24}N_2$.

1. ***α-[4.6-Dimethyl-chinolyl-(2)]-γ-[4.6-dimethyl-1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-α-propylen*** $C_{25}H_{24}N_2$, Formel I (S. 92).

Bis-[1-äthyl-4.6-dimethyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninhydroxyd („Pseudodicyaninhydroxyd") $C_{29}H_{34}ON_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. MILLS, HAMER, *Soc.* 117 [1920], 1551; M., ODAMS, *Soc.* 125 [1924], 1917. — *B.* Bis-[1-äthyl-4.6-dimethyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid entsteht neben [1-Äthyl-4.6-dimethyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-2.6-dimethyl-chinolin-(4)]-trimethincyaninjodid (s. u.) und anderen Farbstoffen beim Kochen von 2.4.6-Trimethyl-chinolin-jodäthylat mit alkoh. Kalilauge unter Luftzutritt (O. FISCHER, *J. pr.* [2] 98, 228, 230). — Lichtabsorption eines Salzes in Alkohol im sichtbaren Gebiet: F. — Jodid $C_{29}H_{33}N_2\cdot I + C_2H_5\cdot OH$. Grüne Prismen (aus Alkohol). Löslich in Methanol, Alkohol und Aceton mit blauer Farbe; leichter löslich in Alkohol und Pyridin als das isomere Jodid (s. u.); fast unlöslich in kaltem Wasser (F.). Die Lösungen sind im durchfallenden Licht in dünner Schicht rotviolett, in sehr dünner Schicht hellgrün; sie werden beim Verdünnen mit Wasser rotviolett, beim Versetzen mit Mineralsäuren erst schmutzig braun, dann farblos. — Pikrat $C_{29}H_{33}N_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Dunkelgrüne Blättchen (aus Alkohol) (F.).

2. ***α-[4.6-Dimethyl-chinolyl-(2)]-γ-[2.6-dimethyl-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-α-propylen*** bezw. ***γ-[4.6-Dimethyl-1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-α-[2.6-dimethyl-chinolyl-(4)]-α-propylen*** $C_{25}H_{24}N_2$, Formel III bezw. IV.

[1-Äthyl-4.6-dimethyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-2.6-dimethyl-chinolin-(4)]-trimethincyaninhydroxyd („Dicyaninhydroxyd") $C_{29}H_{34}ON_2$, Formel V, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution und Bildung vgl. den vorangehenden Artikel. — Bromid $C_{29}H_{33}N_2\cdot Br + H_2O$. Hellgrüne Nadeln (aus verd. Alkohol) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] 98, 230). Ist in Alkohol schwerer löslich als das Bromid der vorangehenden Verbindung. Die alkoh. Lösung ist in dünner Schicht grün, in dicker Schicht blau und wird durch Mineralsäuren entfärbt. Lichtabsorption der alkoh. Lösung im sichtbaren Gebiet: F. Färbt grünlichblau. — Jodid $C_{29}H_{33}N_2\cdot I + 0{,}5C_5H_5N$. Grüne Nadeln (aus Pyridin). Fast unlöslich in kaltem Wasser; in Alkohol und Pyridin schwerer löslich als das Jodid der vorangehenden Verbindung. Die alkoh. Lösung ist in dünner Schicht grün, in dicker Schicht blau und wird durch Mineralsäuren entfärbt. Färbt grünlichblau. — Pikrat $C_{29}H_{33}N_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Grünschwarze, metallisch glänzende Nädelchen. Schwer löslich in Alkohol.

3. ***α-[2.5-Dimethyl-indolyl-(3)]-ε-[2.5-dimethyl-indolenyliden-(3)]-α.γ-pentadien*** $C_{25}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2.5-Dimethyl-indol, Bromcyan und Pyridin in Äther + Methanol mit konz. Bromwasserstoffsäure und kocht das entstandene Pyridin-Doppelsalz mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (KÖNIG, SCHRECKENBACH, *J. pr.* [2] 87, 256). — Blauschwarze Nadeln (aus Chloroform). — $C_{25}H_{24}N_2 + HBr$. Krystallin. — $C_{25}H_{24}N_2 + HClO_4$. Grüne, goldglänzende Blättchen. Die Lösungen sind blau.

Q. Stammkerne $C_nH_{2n-28}N_2$.

1. Stammkerne $C_{20}H_{12}N_2$.

1. ***1.2; 5.6-Dibenzo-phenazin, [Dinaphtho-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-pyrazin], asymm.-diang. Dinaphthazin, asymm.-diang. Naphthazin*** $C_{20}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 325*). *B.* Aus β-Naphthylamin durch Einw. von Schwefelchlorür in Pyridin (REITZENSTEIN, ANDRE, *J. pr.* [2] 87, 106). Durch Einw. von Sulfurylchlorid auf β-Naphthylamin in Pyridin bei Gegenwart von Calciumoxyd

bei höchstens 0° (R., A.). Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit einem Gemisch aus Bariumperoxyd + Calciumoxyd oder von β-Naphthylamin mit Magnesiumperoxyd oder mit Magnesiumperoxyd + Bariumperoxyd (R., A.). Beim Erhitzen von β-Acetnaphthalid mit Calciumoxyd (R., A.). — Hellgelbe Blättchen (durch Sublimation). F: 281°. Die Lösung in Eisessig ist dunkelrot und fluoresciert grün. Löslich in warmer alkoholischer Salzsäure mit roter Farbe.

x.x-Dinitro-[1.2; 5.6-dibenzo-phenazin], Dinitro-asymm.-diang.-dinaphthazin $C_{20}H_{10}O_4N_4 = N_2C_{20}H_{10}(NO_2)_2$ *(S. 326)*. Hellgelbe Krystalle (aus verd. Methanol oder Essigsäure). F: 330—332° (THIELEscher Block) (REITZENSTEIN, ANDRE, *J. pr.* [2] **87**, 101, 113). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumsulfid und Wasser auf dem Wasserbad x.x-Diamino-[1.2;5.6-dibenzo-phenazin] (Syst. No. 3758).

2. ***1.2; 3.4-Dibenzo-phenazin, [Phenanthreno-9'.10': 2.3-chinoxalin], 2.3-Diphenylen-chinoxalin, Tribenzochinoxalin*** („Phenanthrophenazin", „Phenanthrazin") $C_{20}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 326)*. F: 219—220° (WILLGERODT, ALBERT, *J. pr.* [2] **84**, 386).

6-Chlor-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-chlor-1.2; 3.4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, 3-Chlor-flavindulin $C_{26}H_{17}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 328)*. — Nitrat $C_{26}H_{16}ClN_2 \cdot NO_3$. Rotbraune Nadeln. Löslich in heißem Wasser mit gelbbrauner Farbe (ULLMANN, CASSIRER, *B.* **43**, 443 Anm.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird beim Verdünnen mit Wasser orange. Färbt tannierte Baumwolle gelbbraun.

5'-Chlor-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin], 2'-Chlor-[phenanthreno-9'.10': 2.3-chinoxalin] („2-Chlor-phenanthrophenazin") $C_{20}H_{11}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-phenanthrenchinon mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol (SCHMIDT, SAUER, *B.* **44**, 3249). — Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 238°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

5'-Chlor-x.x-dinitro-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin], 2'-Chlor-x.x-dinitro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] („2-Chlor-x.x-dinitro-phenanthrophenazin") $C_{20}H_9O_4N_4Cl = N_2C_{20}H_9Cl(NO_2)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-x.x-dinitro-phenanthrenchinon und salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol (SCHMIDT, SAUER, *B.* **44**, 3252). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 357°. Schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol und Ligroin.

4'-Brom-x.x-dinitro-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin], 3'-Brom-x.x-dinitro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] („3-Brom-x.x-dinitro-phenanthrophenazin") $C_{20}H_9O_4N_4Br = N_2C_{20}H_9Br(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-x.x-dinitro-phenanthrenchinon mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol (SCHMIDT, LUMPP, *B.* **43**, 435). — Rötliches Pulver. Schmilzt nicht bis 300°.

2. Stammkerne $C_{22}H_{16}N_2$.

1. ***2.4.6-Triphenyl-pyrimidin*** $C_{22}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von 2.4.6-Triphenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5) (ASAHINA, KURODA, *B.* **47**, 1819). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185° bis 186°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser; sehr schwer löslich in verd. Salzsäure, leichter in konz. Salzsäure.

2. ***3.7-Dimethyl-1.2; 5.6-dibenzo-phenazin, 4'.4''-Dimethyl-[dinaphtho-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-pyrazin], Dimethyl-asymm.-diang.-dinaphthazin, Dimethyl-asymm.-diang.-naphthazin*** $C_{22}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.4-Diamino-1-methyl-naphthalin beim Erhitzen von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4azo3⟩-[4-amino-1-methyl-naphthalin] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 334) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (LESSER, *A.* **402**, 27, 29). — Goldgelbe Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 305—306°. Sublimiert unterhalb des Schmelzpunkts. Leicht löslich in heißem Anilin, schwer in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin, Alkohol und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Verdünnen mit Wasser rot.

3. **Phenyl-di-indolizyl-methan, Benzal-di-pyrrocolin** $C_{23}H_{18}N_2 = (NC_8H_6)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pyrrocolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 120) und Benzaldehyd in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **45**, 743). — Farblose Krystalle (aus Pyridin + Alkohol). F: 210° bis 212°. Färbt sich an der Luft sowie beim Schmelzen blau. Kaum löslich in Alkohol, leicht in Pyridin.

4. Stammkerne $C_{24}H_{20}N_2$.

1. ***3''-Methyl-5'-isopropyl-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin], 1'-Methyl-7'-isopropyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** („Retenchinoxalin", „Resazin") $C_{24}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel.

x.x.x-Tribrom-3''-methyl-5'-isopropyl-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin], „Tribromresazin" $C_{24}H_{17}N_2Br_3 = C_{16}H_{13}Br_3\langle\begin{smallmatrix}C:N\\ C:N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus x.x.x-Tribrom-retenchinon und o-Phenylendiamin in Eisessig + Alkohol (HEIDUSCHKA, SCHELLER, *Ar.* **248**, 94). — Gelbliche Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 255°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer in Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

2. ***α-Phenyl-α.α-di-indolizyl-äthan, α-Phenäthyliden-di-pyrrocolin*** $C_{24}H_{20}N_2 = (NC_8H_6)_2C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Pyrrocolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 120) mit Acetophenon in Eisessig (SCHOLTZ, *B.* **45**, 1724). — Gelbes Krystallpulver. F: 98°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Eisessig, leicht löslich in Pyridin.

3. ***p-Tolyl-di-indolizyl-methan, [4-Methyl-benzal]-di-pyrrocolin*** $C_{24}H_{20}N_2 = (NC_8H_6)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Pyrrocolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 120) und p-Toluylaldehyd in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **45**, 744). — Krystallpulver (aus Pyridin + Alkohol). F: 92°. Wird an der Luft bald dunkelblau.

5. Stammkerne $C_{25}H_{22}N_2$.

1. ***6 (oder 7).3''-Dimethyl-5'-isopropyl-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin], 6 (oder 7).1'-Dimethyl-7'-isopropyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** („Toluresazin") $C_{25}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Retenchinon und 3.4-Diamino-toluol in Eisessig + Alkohol (HEIDUSCHKA, SCHELLER, *Ar.* **248**, 93). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in heißem Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser.

x.x.x-Tribrom-6 (oder 7).3''-dimethyl-5'-isopropyl-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin], „Tribrom-toluresazin" $C_{25}H_{19}N_2Br_3 = C_{16}H_{13}Br_3\langle\begin{smallmatrix}C:N\\ C:N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus x.x.x-Tribrom-retenchinon und 3.4-Diamino-toluol in Eisessig + Alkohol (HEIDUSCHKA, SCHELLER, *Ar.* **248**, 94). — Gelbliche Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 275—280°. Leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

2. ***Phenyl-bis-[5-methyl-indolizyl]-methan, Benzal-bis-[5-methyl-pyrrocolin]*** $C_{25}H_{22}N_2 = [NC_8H_5(CH_3)]_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Methyl-pyrrocolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 125) und Benzaldehyd in alkoh. Lösung (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 676). — Krystallpulver (aus Pyridin + Alkohol). F: 221—222°. Unlöslich in Alkohol. Wird beim Schmelzen oder beim Aufbewahren an der Luft blau.

R. Stammkerne $C_nH_{2n-30}N_2$.

1. **2.6-Diphenyl-9.10-dihydro-phenazin** $C_{24}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel.

9.10-Bis-p-diphenylyl-2.6-diphenyl-9.10-dihydro-phenazin („Biphenoperazin") $C_{48}H_{34}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}N(C_6H_4 \cdot C_6H_5)\\ N(C_6H_4 \cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}\rangle C_6H_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrmonatigem Aufbewahren

einer Lösung von Tetrakis-p-diphenylyl-hydrazin (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 183) in Aceton, desgleichen aus den bei der Darstellung von Tetrakis-p-diphenylyl-hydrazin aus Bis-p-diphenylyl-amin und Kaliumpermanganat in Aceton gewonnenen Mutterlaugen (Wieland, Süsser, *A.* **381**, 220, 224). Beim Kochen von 9.10-Bis-p-diphenylyl-4.8-dichlor-2.6-diphenyl-9.10-dihydro-phenazin mit Natrium, Amylalkohol und Xylol (W., S., *A.* **381**, 226). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Xylol). Schmilzt nicht bis 345° (Bülow, *B.* **57** [1924], 1434). Sehr schwer löslich (W., S.). — Liefert mit äther. Salzsäure ein violettes Hydrochlorid (W., S.).

9.10-Bis-p-diphenylyl-4.8-dichlor-2.6-diphenyl-9.10-dihydro-phenazin („Dichlor-biphenoperazin") $C_{48}H_{32}N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Dihydrochlorid entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von 15%iger ätherischer Salzsäure auf eine Lösung von Tetrakis-p-diphenylyl-hydrazin in Benzol; durch Einw. von Ammoniak oder alkoh. Kalilauge auf die Lösung des Dihydrochlorids in Alkohol erhält man die freie Base (Wieland, Süsser, *A.* **381**, 225). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). Schmilzt nicht bis 380°. Die Lösung in Xylol fluoresciert schwach grünlich. — Liefert beim Kochen mit Natrium, Amylalkohol und Xylol „Biphenoperazin" (s. o.). — Dihydrochlorid. Bronzeglänzende violette Krystalle. Löslich in siedendem Alkohol.

2. α-Phenyl-γ.γ-di-indolizyl-α-propylen, Cinnamal-di-pyrrocolin $C_{25}H_{20}N_2 = (NC_8H_6)_2CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pyrrocolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 120) und Zimtaldehyd in Alkohol (Scholtz, *B.* **45**, 744). — Gelbes Krystallpulver (aus Pyridin + Alkohol). Wird oberhalb 200° schwarz und verwandelt sich allmählich in eine schwarzblaue Flüssigkeit. Unlöslich in Alkohol. — Wird beim Aufbewahren an der Luft blau.

3. Stammkerne $C_{27}H_{24}N_2$.

1. ***2.4.5-Tristyryl-Δ²-imidazolin*** $C_{27}H_{24}N_2$ = $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot HC$—N / $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot HC\cdot NH$ ⟩ $C\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. Diese Konstitution ist nach Delépine (*C. r.* **126**, 648; *Bl.* [3] **19**, 270) und Bougault, Robin (*C. r.* **169**, 979; vgl. a. Winans, Adkins, *Am. Soc.* **55** [1933], 2055) dem Hydrocinnamid (*Hptw. Bd. VII, S. 356*; Ergw. Bd. VII/VIII, S. 189) zuzuschreiben.

2. ***α-Phenyl-γ.γ-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-α-propylen, 3.3'-Cinnamal-bis-[2-methyl-indol]*** $C_{27}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 338*). *B.* Aus 2-Methyl-indol und Zimtaldehyd in alkalischer, neutraler oder schwach saurer Lösung (Scholtz, *B.* **46**, 2145). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 226°. Leicht löslich in heißem Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

S. Stammkerne $C_nH_{2n-32}N_2$.

1. 6(oder 7)-Methyl-2.3-[anthrylen-(1.9)]-chinoxalin, „Aceanthrentolazin" $C_{23}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Aceanthrenchinon und 3.4-Diamino-toluol in Eisessig + Alkohol (Liebermann, Zsuffa, *B.* **44**, 209). — Orangegelbe Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 237°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin; die alkoh. Lösung fluoresciert grün.

2. Stammkerne $C_{25}H_{18}N_2$.

1. ***2-Phenyl-4-[chinolyl-(2)-methylen]-1.4-dihydro-chinolin*** $C_{25}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-2-phenyl-4-[chinolyl-(2)-methylen]-1.4-dihydro-chinolin $C_{26}H_{20}N_2 = CH_3\cdot NC_9H_5(C_6H_5){:}CH\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Schmelzen von 1-Methyl-2-phenyl-4-[chinolyl-(2)-methylen]-1.4-dihydro-chinolin-jodäthylat (S. 96) unter stark vermindertem Druck (Kaufmann, Vonderwahl, *B.* **45**, 1418). — Orangegelbe Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

Lichtabsorption in alkoh. Lösung im sichtbaren Gebiet: K., V. — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in siedender alkoholischer Lösung Chinaldinsäure und andere Produkte.

1-Methyl-2-phenyl-4-[chinolyl-(2)-methylen]-1.4-dihydro-chinolin-hydroxyäthylat $C_{28}H_{26}ON_2 = CH_3 \cdot NC_9H_5(C_6H_5):CH \cdot C_9H_6N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{28}H_{25}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol 2-Phenyl-chinolin-jodmethylat oder 4-Chlor-2-phenyl-chinolin-jodmethylat mit je 1 Mol Chinaldin-jodäthylat und alkoh. Kalilauge (Kaufmann, Vonderwahl, *B.* **45**, 1416, 1417). Mattgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233° (Zers.). Löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Lichtabsorption in alkoh. Lösung im sichtbaren Gebiet: K., V. Liefert beim Schmelzen im Vakuum 1-Methyl-2-phenyl-4-[chinolyl-(2)-methylen]-1.4-dihydro-chinolin. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Kaliumferricyanid in alkal. Lösung bildet sich 2-Methylamino-dibenzoylmethan (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 435) (K., V., *B.* **45**, 1419 Anm. 2). — $C_{28}H_{25}N_2 \cdot I + HI + H_2O$. Gelbe Krystalle. F: ca. 189°.

2. ***Di-[carbazolyl-(3)]-methan, 3.3'-Methylen-dicarbazol*** $C_{25}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 339)*. *B.* Durch Einw. von Mineralsäuren auf N-Oxymethyl-carbazol (Lange, D.R.P. 256757; *C.* **1913** I, 975; *Frdl.* **11**, 176). — Kondensation mit 4-Nitroso-phenol und konz. Schwefelsäure und Überführung des blauen Reaktionsprodukts in Schwefelfarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 246714; *C.* **1912** I, 1874; *Frdl.* **10**, 262.

Bis-[9-äthyl-carbazolyl-(3)]-methan, 3.3'-Methylen-bis-[9-äthyl-carbazol] $C_{29}H_{26}N_2 = [C_6H_4 \lt N(C_2H_5) \gt C_6H_3-]_2CH_2$. *B.* Aus N-Äthyl-carbazol und Formaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Mineralsäuren (Cassella & Co., D.R.P. 293578; *C.* **1916** II, 622; *Frdl.* **13**, 570). — Überführung in einen rotgelben Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel und Benzidin: C. & Co.

T. Stammkerne $C_nH_{2n-34}N_2$.

7-Methyl-1.2; 3.4; 5.6-tribenzo-phenazin, 4'-Methyl-[(naphtho-1'.2': 2.3)-(phenanthreno-9''.10'':5.6)-pyrazin] („Phenanthro-methyl-naphthazin") $C_{25}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-1-methyl-naphthalin mit Phenanthrenchinon in Eisessig (Lesser, *A.* **402**, 28). — Gelbe Nadeln (aus Anilin). F: 341—342° (Maquennescher Block). Sublimiert von ca. 330° an. Leicht löslich in heißem Anilin, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, sonst schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Versetzen mit Wasser lila bis rot; löslich in absol. Salpetersäure mit grüner Farbe, die bald in Rot übergeht.

U. Stammkerne $C_nH_{2n-36}N_2$.

1. **[(Acenaphtheno-4'.5':2.3)-(phenanthreno-9''.10'': 5.6)-pyrazin]** $C_{26}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Diamino-acenaphthen und Phenanthrenchinon in Alkohol (Sachs, Mosebach, *B.* **44**, 2858). — Blaßgelbe Nadeln (aus Toluol). F: 293°. Sehr schwer löslich. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

2. **Tetraphenylpyrazin, Amaron** $C_{28}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 343)*. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von ms-Formylanilino-desoxybenzoin, ms-Acetylanilino-desoxybenzoin oder ms-Benzoylanilino-desoxybenzoin mit konz. Ammoniak auf 210—220° (Everest, McCombie, *Soc.* **99**, 1749).

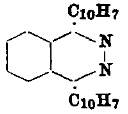
3. **2.6-Diphenyl-3.5-dibenzyl-pyrazin** $C_{30}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 343)*.

S. 343, Z. 5 v. u. statt „(S. 260)" lies „(S. 261)".

4. Tetra-p-tolyl-pyrazin $C_{32}H_{28}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluoin und Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad, neben p-Toluoinhydrazon; aus p-Toluoinhydrazon beim Erhitzen auf 185° (CURTIUS, KASTNER, *J. pr.* [2] **83**, 230). — Nadeln (aus Eisessig). F: 287°. Sublimierbar. Schwer löslich in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe.

V. Stammkerne $C_nH_{2n-38}N_2$.

1.4-Di-α-naphthyl-phthalazin $C_{28}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.2-Di-α-naphthoyl-benzol mit Hydrazinhydrat in Alkohol (SEER, DISCHENDORFER, *M.* **34**, 1502). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in siedendem Methanol und Alkohol sowie in der Kälte in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

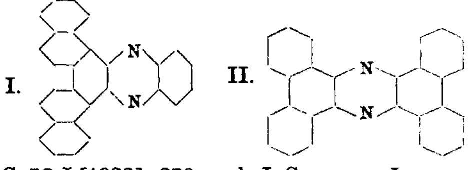


W. Stammkerne $C_nH_{2n-40}N_2$.

Stammkerne $C_{28}H_{16}N_2$.

1. *[Dinaphtho-1'.2':1.2; 2''.1'':3.4-phenazin], Picenchinoxalin* $C_{28}H_{16}N_2$, Formel I. *B.* Beim Kochen von Picenchinon mit o-Phenylendiamin in Eisessig (MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 721). — Gelbe Nadeln (aus Cumol und Nitrobenzol).

2. *Tetrabenzophenazin, [Diphenanthreno-9'.10':2.3; 9''.10'':5.6-pyrazin], Bis-diphenylen-pyrazin, Diphenanthrazin, Phenanthrazin* $C_{28}H_{16}N_2$, Formel II *(S. 345)*. *B.* Neben Phenanthroxazin (Syst. No. 4210) aus Phenanthrenhydrochinon und konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (FORESTI, *G.* **52** I [1922], 278; vgl. J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* **43**, 790). — F: 440° (F.).



X. Stammkerne $C_nH_{2n-42}N_2$.

1. α-[4-Phenyl-chinolyl-(2)]-γ-[4-phenyl-1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-α-propylen $C_{33}H_{24}N_2$, Formel III.

Bis-[1-methyl-4-phenyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninhydroxyd $C_{35}H_{30}ON_2$, Formel IV. Zur Konstitution vgl. MILLS, HAMER, *Soc.* **117** [1920], 1550. — *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von 2 Mol 2-Methyl-4-phenyl-chinolin-jodmethylat mit 1 Mol methylalkoholischer Kalilauge unter Luftzutritt (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **98**, 226). — Jodid $C_{35}H_{29}N_2 \cdot I$. Grüne Krystalle mit $1 CH_4O$ (aus Methanol). Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Pyridin (F.). Die alkoh. Lösung ist im auffallenden Licht blau, im durchfallenden Licht rot; Lichtabsorption im sichtbaren Gebiet: F. — Pikrat $C_{35}H_{29}N_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Fast schwarzes krystallinisches Pulver (F.).

2. α-[6-Methyl-4-phenyl-chinolyl-(2)]-γ-[6-methyl-4-phenyl-1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-α-propylen $C_{35}H_{28}N_2$, Formel V.

Bis-[1.6-dimethyl-4-phenyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninhydroxyd $C_{37}H_{34}ON_2$, Formel VI. Zur Konstitution vgl. MILLS, HAMER, *Soc.* **117** [1920], 1550. — *B.* Das Jodid

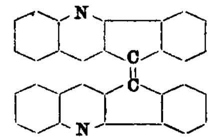
entsteht beim Kochen von 2 Mol 2.6-Dimethyl-4-phenyl-chinolin-jodmethylat mit 1 Mol methylalkoholischer Kalilauge unter Luftzutritt (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **98**, 227). — Jodid. Lichtabsorption der alkoh. Lösung im sichtbaren Gebiet: F. — Pikrat $C_{37}H_{33}N_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (F.).

Y. Stammkerne $C_nH_{2n-44}N_2$.

Phenyl-bis-[7-phenyl-indolizyl]-methan, Benzal-bis-[7-phenyl-pyrrocolin] $C_{35}H_{26}N_2 = [NC_8H_5(C_6H_5)]_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 7-Phenyl-pyrrocolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 172) und Benzaldehyd in kalter alkoholischer Lösung (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 681). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Pyridin). F: 230—232°. Unlöslich in Alkohol. — Wird beim Schmelzen und beim Aufbewahren an der Luft blau.

Z. Stammkerne $C_nH_{2n-46}N_2$.

Bis-[chinolino-2′.3′:1.2-indenyliden-(3)] $C_{32}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Eine rote Substanz, der nebenstehende Konstitution zugeschrieben wird, entsteht beim Destillieren von [Indeno-1′.2′:2.3-chinolin] (NOELTING, BLUM, *B.* **34**, 2471) oder von [Indeno-1′.2′:2.3-chinolin]-carbonsäure-(4) (N., HERZBAUM, *B.* **44**, 2589) über Bleioxyd.



II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}ON_2$.

1. Methylen-oxymethenyl-diamin $C_2H_4ON_2 = N{\lessgtr}^{CH_2}_{C(OH)}{>}NH$.

Verbindung $C_{24}H_{23}N_3S_2 = N{\lessgtr}^{CH_2}_{C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)}{>}N \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-o-Tolyl-ms.ω′-methylen-dithiobiuret $HN{<}^{CH_2}_{CS}{>}N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 3557) bei der Einw. von Benzylchlorid und Natronlauge (FROMM, *A.* **394**, 284). — Krystalle. F: 80°.

2. Isopropyliden-oxymethenyl-diamin $C_4H_8ON_2 = N{\lessgtr}^{C(CH_3)_2}_{C(OH)}{>}NH$.

Verbindung $C_{26}H_{27}N_3S_2 = N{\lessgtr}^{C(CH_3)_2}_{C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)}{>}N \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-o-Tolyl-ms.ω′-isopropyliden-dithiobiuret $HN{<}^{C(CH_3)_2}_{CS}{>}N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 3557) durch Erhitzen mit Benzylchlorid in alkoh. Natronlauge (FROMM, *A.* **394**, 282). — Krystalle. F: 83°. Schwer löslich in Alkohol.

3. 5-Oxy-2.4.5-trimethyl-Δ^3-imidazolin $C_6H_{12}ON_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C{=}N \\ HO \cdot (CH_3)C \cdot NH \end{matrix}{>}CH \cdot CH_3$.

1.5-Dioxy-2.4.5-trimethyl-Δ^3-imidazolin $C_6H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C{=}N \\ HO \cdot (CH_3)C \cdot N(OH) \end{matrix}{>}CH \cdot CH_3$. *B.* Aus der additionellen Verbindung von 1-Oxy-2.4.5-trimethyl-imidazol mit Diacetyl-

monoxim (S. 26) bei der Einw. von heißem Wasser (DIELS, *B.* 51, 975). — Krystalle (aus Aceton). F: 80—81°. Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Schmeckt bitter-süß. — Geht beim Erwärmen in 1-Oxy-2.4.5-trimethyl-imidazol über.

2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$.

1. 3 (bezw. 5) - Oxy - pyrazol $C_3H_4ON_2 = \begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot OH \\ HC\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot OH \\ HC:N\cdot NH \end{array}$ ist desmotrop mit Pyrazolon-(3 bezw. 5), Syst. No. 3559.

2 - Methyl - 1 - phenyl - 5 - chlor - 3 - methylmercapto - pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON_2ClS = \begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot S\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{11}H_{12}ClSN_2\cdot I$. *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazolthion-(3) (Syst. No. 3559) beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* 46, 3611). Krystallines Pulver. F: 190°.

2 - Methyl - 1 - phenyl - 5 - chlor - 4 - brom - 3 - methylmercapto - pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{12}ON_2ClBrS = \begin{array}{l} BrC\text{——}C\cdot S\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{11}H_{11}ClBrSN_2\cdot I$. *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-4-brom-pyrazolthion-(3) (Syst. No. 3559) beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* 46, 3611). Nadeln. F: 173°.

2. Oxy-Verbindungen $C_4H_6ON_2$.

1. *2-Oxy-4.5-dihydro-pyrimidin* $C_4H_6ON_2 = H_2C{<}\begin{array}{l} CH_2\cdot N \\ CH:N \end{array}{>}C\cdot OH$.

4.5 - Dibrom - 2 - methylmercapto - 4.5 - dihydro - pyrimidin $C_5H_6N_2Br_2S = BrHC{<}\begin{array}{l} CHBr\cdot N \\ CH{=\!=}N \end{array}{>}C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methylmercapto-pyrimidin bei der Einwirkung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* 38, 1562). — Rote Nadeln. F: 65—75°. Unlöslich in Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. — Beim Erhitzen in Tetrachlorkohlenstoff im Rohr auf 100° entsteht 5-Brom-2-methylmercapto-pyrimidin. Zersetzt sich beim Aufbewahren an feuchter Luft und beim Erwärmen mit Lösungsmitteln. Bei der Einw. von Wasser, Alkalilaugen oder Säuren entsteht 2-Methylmercapto-pyrimidin, beim Behandeln mit Aceton das Hydrobromid dieser Verbindung.

2. *5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol* $C_4H_6ON_2 = \begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C:N\cdot NH \end{array}$ ist desmotrop mit 3-Methyl-pyrazolon-(5), Syst. No. 3561.

1-Phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}ON_2 = \begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5), Syst. No. 3561.

1 - Phenyl - 3 - oxy - 5 - methyl - pyrazol $C_{10}H_{10}ON_2 = \begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3), Syst. No. 3561.

Carbanilsäureester des 1 - Phenyl - 5 - oxy - 3 - methyl - pyrazols $C_{17}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Phenylisocyanat (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* 46, 3400). — Nadeln (aus Ligroin). F: 92—93°. Sehr leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

5-Methylmercapto-1.3-dimethyl-pyrazol $C_6H_{10}N_2S = \begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 1.2.3-Trimethyl-pyrazolthion-(5) oder aus 5-Methylmercapto-1.2.3-trimethyl-pyrazolium-

jodid durch Destillation (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2112). — Schwach riechendes Öl. Kp: 243°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung das Sulfon (s. u.). — $2C_6H_{10}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). F: 264°.

5-Methylsulfon-1.3-dimethyl-pyrazol $C_6H_{10}O_2N_2S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot SO_2\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 5-Methylmercapto-1.3-dimethyl-pyrazol durch Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2112). — Nadeln. F: 121°.

5-Methylmercapto-1.2.3-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_7H_{14}ON_2S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht aus 1.2.3-Trimethyl-pyrazolthion-(5) bei der Einw. von Methyljodid (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2111). — Das Jodid liefert bei der Destillation 5-Methylmercapto-1.3-dimethyl-pyrazol. — Chlorid. Krystalle mit $2H_2O$. F: 130°. — Jodid $C_7H_{13}SN_2\cdot I$. Gelbliche Krystalle. F: 199°. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. F: 225°.

1-[2-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol, Bz 2-Nitro-pseudothiopyrin $C_{11}H_{11}O_2N_3S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 1-[2-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid durch Erhitzen (MICHAELIS, *A.* **378**, 324). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 61°.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol, Bz 3-Nitro-pseudothiopyrin $C_{11}H_{11}O_2N_3S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 1-[3-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid durch Erhitzen im Vakuum (MICHAELIS, *A.* **378**, 313). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol, Bz 4-Nitro-pseudothiopyrin $C_{11}H_{11}O_2N_3S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{array}$ *(S. 360)*. *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid durch Erhitzen unter vermindertem Druck (MICHAELIS, *A.* **378**, 341). — Gelbliche Nadeln. F: 139°. — $C_{11}H_{11}O_2N_3S + HCl$. Krystalle. F: 85°. Dissoziiert beim Erhitzen auf 118° sowie bei der Einw. von Wasser.

1-[2-Nitro-phenyl]-5-methylsulfon-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}O_4N_3S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot SO_2\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{array}$. Krystalle. F: 160° (MICHAELIS, *A.* **378**, 324).

1-[3-Nitro-phenyl]-5-methylsulfon-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}O_4N_3S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot SO_2\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 1-[3-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol durch Oxydation mit Permanganat in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **378**, 314). — Krystalle. F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-methylsulfon-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}O_4N_3S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot SO_2\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{array}$. *B.* Durch Oxydation von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol mit Permanganat (MICHAELIS, *A.* **378**, 342). — Krystalle. F: 154°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

1-[2-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}O_3N_3S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{12}H_{14}O_2SN_3\cdot I$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf 1-[2-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) (MICHAELIS, *A.* **378**, 323). Gelbe Krystalle. F: 181°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert beim Erhitzen 1-[2-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}O_3N_3S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{12}H_{14}O_2SN_3\cdot I$. *B.* Durch Erhitzen von 1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) mit Methyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **378**, 313). Krystalle (aus Alkohol).

F: 209°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Liefert beim Erhitzen im Vakuum 1-[3-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}O_3N_3S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{12}H_{14}O_2SN_3\cdot I$. *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) durch Erhitzen mit Methyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **378**, 341). Rotgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 196°. Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck 1-[4-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol.

1-[4-Amino-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol, Bz 4-Amino-pseudothiopyrin $C_{11}H_{13}N_3S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **378**, 345). — Blättchen (aus Wasser). F: 132°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{11}H_{13}N_3S + 2HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 221°.

1-[4-Acetamino-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol, Bz 4-Acetamino-pseudothiopyrin $C_{13}H_{15}ON_3S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus 1-[4-Amino-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol bei der Einw. von Essigsäureanhydrid (MICHAELIS, *A.* **378**, 346). — Schuppen (aus Wasser). F: 137°.

1-[4-Nitro-phenyl]-4-brom-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol, 4-Brom-Bz 4-nitro-pseudothiopyrin $C_{11}H_{10}O_2N_3BrS = \begin{array}{l} BrC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol bei der Einw. von Brom in Chloroform (MICHAELIS, *A.* **378**, 342). — Gelbliche Prismen. F: 120°.

4-Nitroso-5-methylmercapto-1.3-dimethyl-pyrazol $C_6H_9ON_3S = \begin{array}{l} ON\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus 5-Methylmercapto-1.3-dimethyl-pyrazol beim Behandeln mit Kaliumnitrit und Salzsäure (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2112). — Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol).

1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol, 4.Bz 4-Dinitro-pseudothiopyrin $C_{11}H_{10}O_4N_4S = \begin{array}{l} O_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-5-methylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid durch Erhitzen (MICHAELIS, *A.* **378**, 343). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-5-methylsulfon-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{10}O_6N_4S = \begin{array}{l} O_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot SO_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol durch Oxydation mit Permanganat in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **378**, 344). — Krystalle. F: 177°.

1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-5-methylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{14}O_5N_4S = \begin{array}{l} O_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{12}H_{13}O_4SN_4\cdot I$. *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) durch Kochen mit Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **378**, 343). Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 154—155°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert beim Erhitzen im Vakuum 1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol.

1-Phenyl-5-methylselen-3-methyl-pyrazol, Pseudoselenopyrin $C_{11}H_{12}N_2Se = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot Se\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methylselen-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid durch Erhitzen im Vakuum (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 38). — Knoblauchartig riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 181°. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung das Selenon (S. 102). Bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht Methyl-[1-phenyl-3-methyl-

pyrazolyl-(5)]-seleniddibromid (s. u.); bei der analogen Behandlung mit Chlor erhält man neben dem entsprechenden Dichlorid (gelbe Krystalle; F: 128°) selenfreie Produkte. Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht 1-Phenyl-4-nitroso-5-methylselen-3-methyl-pyrazol. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol und Methylchlorid. — $C_{11}H_{12}N_2Se + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 81°. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{11}H_{12}N_2Se + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{11}H_{12}N_2Se + AgNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176°. — $C_{11}H_{12}N_2Se + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. — $2C_{11}H_{12}N_2Se + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbe Krystalle. Sintert bei 147°, zersetzt sich bei höherer Temperatur. Löslich in heißem Alkohol.

Methyl-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(5)]-selenoxyd $C_{11}H_{12}ON_2Se$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot SeO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. — Methyl-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(5)]-selenid-dibromid $C_{11}H_{12}N_2Br_2Se$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot SeBr_2\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methylselen-3-methyl-pyrazol bei der Einw. von Brom in Chloroform (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 41). Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Liefert beim Erhitzen mit Soda-Lösung 1-Phenyl-4-brom-5-methylselen-3-methyl-pyrazol.

1-Phenyl-5-methylselenon-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{12}O_2N_2Se$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot SeO_2\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methylselen-3-methyl-pyrazol durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 43). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser sowie in Alkalilaugen und verd. Säuren.

1-Phenyl-5-äthylselen-3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_2Se$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ C_2H_5\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 2-Äthyl-1-phenyl-5-methylselen-3-methyl-pyrazoliumjodid bei der trocknen Destillation (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 41). — Kp_{15}: 182°.

1-Phenyl-5-methylselen-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2Se$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH\end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{12}H_{15}SeN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methylselen-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 110° (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 41). Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-selenopyrazolon-(5) bei der Einw. von Methyljodid in Äther (M., D., *A.* **404**, 38). F: 197°. Liefert beim Erhitzen im Vakuum 1-Phenyl-5-methylselen-3-methyl-pyrazol.

Se.Se'-Äthylen-bis-[1-phenyl-5-selen-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{24}H_{30}O_2N_4Se_2$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{———}CH \qquad\qquad HC\text{———}C\cdot CH_3\\ (HO)(CH_3)N\cdot N(C_3H_5)\cdot C\cdot Se\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH\end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Dibromid $C_{24}H_{28}Se_2N_4Br_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-selenopyrazolon-(5) durch Erhitzen mit Äthylenbromid im Rohr auf 110° (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 36 Anm.). F: 181—188°.

Se.Se'-Methylen-bis-[1-phenyl-5-selen-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{23}H_{28}O_2N_4Se_2$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{———}CH \qquad\qquad HC\text{———}C\cdot CH_3\\ (HO)(CH_3)N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot Se\cdot CH_2\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH\end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Dijodid $C_{23}H_{26}Se_2N_4I_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-selenopyrazolon-(5) durch Erhitzen mit Methylenjodid im Rohr auf 110° (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 36 Anm.). F: 205°.

2-Äthyl-1-phenyl-5-methylselen-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2Se$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot OH\end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{13}H_{17}SeN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methylselen-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 110° (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 41). Blättchen (aus Alkohol). F: 185°. Liefert bei der trocknen Destillation 1-Phenyl-5-äthylselen-3-methyl-pyrazol.

S. 366, Z. 16 v. u. statt **„-pyrazol"** *lies* **„-pyrazoliumhydroxyd"**.

1-Phenyl-4-brom-5-methylselen-3-methyl-pyrazol, 4-Brom-pseudoselenopyrin $C_{11}H_{11}N_2BrSe$ = $\begin{array}{l}BrC\text{———}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus Methyl-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-

(5)]-seleniddibromid (S. 102) durch Erhitzen mit Natriumcarbonat-Lösung (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 42). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-4-nitroso-5-methylselen-3-methyl-pyrazol, 4-Nitroso-pseudoselenopyrin $C_{11}H_{11}ON_3Se = \begin{array}{l} ON\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methylselen-3-methylpyrazol in salzsaurer Lösung bei der Einw. von nitrosen Gasen unter Eiskühlung (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 44). — Dunkelgrüne Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 117,5°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

3. ***4 (bezw. 5) - Oxymethyl - imidazol*** $C_4H_6ON_2 = \begin{array}{l} HO\cdot CH_2\cdot C\text{—}N \\ HC\cdot NH \end{array}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{array}{l} HO\cdot CH_2\cdot C\cdot NH \\ HC\text{—}N \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Aus salzsaurem 4-Aminomethyl-imidazolthion-(2) durch Kochen mit verd. Salpetersäure (PYMAN, *Soc.* **99**, 673; KOESSLER, HANKE, *Am. Soc.* **40**, 1721). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93—94° (korr.) (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln (P.). Zersetzt sich beim Destillieren unter vermindertem Druck (P.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Imidazol-aldehyd-(4 bezw. 5) (P., *Soc.* **101**, 542). Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid 4 (bezw. 5)-Chlormethyl-imidazol (P., *Soc.* **99**, 674). Gibt mit p-diazobenzolsulfonsaurem Natrium in wäßr. Lösung eine rote Färbung (P., *Soc.* **99**, 673). — Salze: P., *Soc.* **99**, 673. — $C_4H_6ON_2+HCl$. Leicht zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). F: 107—109° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_4H_6ON_2+HNO_3$. Zerfließliche Tafeln (aus Alkohol). F: 84—86° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Pikrat $C_4H_6ON_2+C_6H_3O_7N_3$. Schuppen (aus Wasser). F: 207° (korr.; Zers.). Leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser. — Saures Oxalat $C_4H_6ON_2+C_2H_2O_4$. Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 134—136° (korr.). Löslich in ca. 4 Tln. kaltem Wasser.

4(bezw. 5) - Äthoxymethyl - imidazol $C_6H_{10}ON_2 = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C\text{—}N \\ HC\cdot NH \end{array}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C\cdot NH \\ HC\text{—}N \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Neben 4(bezw. 5)-Cyanmethyl-imidazol aus dem Hydrochlorid des 4 (bezw. 5)-Chlormethyl-imidazols durch Kochen mit Kaliumcyanid in Alkohol (PYMAN, *Soc.* **99**, 678). — Nadeln (aus Äther). F: 53—55° (korr.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Oxalat $4C_6H_{10}ON_2+3C_2H_2O_4$. Prismen (aus Wasser). F: 165—167° (korr.). Löslich in ca. 4 Tln. kaltem Wasser.

4(bezw. 5)-Benzoyloxymethyl-imidazol $C_{11}H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C\text{—}N \\ HC\cdot NH \end{array}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C\cdot NH \\ HC\text{—}N \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Aus 4 (bezw. 5)-Oxymethyl-imidazol durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **101**, 541). — Prismen (aus Alkohol). F: 140—141° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in verd. Säuren, unlöslich in Sodalösung und Ammoniak. — Gibt mit p-diazobenzolsulfonsaurem Natrium eine rote Färbung. — $C_{11}H_{10}O_2N_2+HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184° (korr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

4 (bezw. 5) - [4 - Nitro - benzoyloxymethyl] - imidazol $C_{11}H_9O_4N_3 = \begin{array}{l} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C\text{—}N \\ HC\cdot NH \end{array}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{array}{l} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C\cdot NH \\ HC\text{—}N \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Durch Erhitzen von 4 (bezw. 5)-Oxymethyl-imidazol mit 4-Nitro-benzoylchlorid auf 130° (PYMAN, *Soc.* **101**, 542). — Prismen (aus Alkohol). F: 106—107° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

3. Oxy-Verbindungen $C_5H_8ON_2$.

1. ***5 (bezw. 3) - Oxy - 3.4 (bezw. 4.5) - dimethyl - pyrazol*** $C_5H_8ON_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C{:}N\cdot NH \end{array}$.

1-[4-Amino-phenyl]-5-äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{13}H_{17}ON_3$ =
$CH_3 \cdot C$——————$C \cdot CH_3$
$C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot N(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot N$
. *B.* Durch Verseifen von 1-[4-Acetamino-phenyl]-5-äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol (Höchster Farbw., D.R.P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1147). — F: 95—97°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln.

1-[4-Methylamino-phenyl]-5-äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{14}H_{19}ON_3$ =
$CH_3 \cdot C$——————$C \cdot CH_3$
$C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot N(C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3) \cdot N$
. *B.* Durch Verseifen von 1-[4-(Methyl-acetyl-amino)-phenyl]-5-äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol (Höchster Farbw., D.R.P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1148). — Öl. Löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalilaugen.

1-[4-Acetamino-phenyl]-5-äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{15}H_{19}O_2N_3$ =
$CH_3 \cdot C$——————$C \cdot CH_3$
$C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot N(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N$
. *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäureäthylester und 4-Acetamino-phenylhydrazin in saurer Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1146). — F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Unlöslich in Alkalilauge.

1-[4-(Methyl-acetyl-amino)-phenyl]-5-äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{16}H_{21}O_2N_3$ =
$CH_3 \cdot C$——————$C \cdot CH_3$
$C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot N[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3] \cdot N$
. *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäureäthylester und (nicht näher beschriebenem) 4-[Methyl-acetyl-amino]-phenylhydrazin in saurer Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1147).

1-[4-Methylnitrosamino-phenyl]-5-äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{14}H_{18}O_2N_4$ =
$CH_3 \cdot C$——————$C \cdot CH_3$
$C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot N[C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3] \cdot N$
. *B.* Aus 1-[4-Methylamino-phenyl]-5-äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol bei der Einw. von salpetriger Säure (Höchster Farbw., D.R.P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1148). — Krystalle. F: 75°.

1-[4-Acetamino-phenyl]-5-acetoxy-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{15}H_{17}O_3N_3$ =
$CH_3 \cdot C$——————$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot N(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N$
. *B.* Aus 1-[4-Amino-phenyl]-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) oder aus 1-[4-Acetamino-phenyl]-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) bei der Einw. von Essigsäureanhydrid (Höchster Farbw., D.R.P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1147). — Krystalle. F: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol.

2. ***5 (bezw. 3)-Methyl-3 (bezw. 5)-oxymethyl-pyrazol*** $C_5H_8ON_2$ =
HC———$C \cdot CH_2 \cdot OH$ bezw. HC═══$C \cdot CH_2 \cdot OH$
$CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot N$ $CH_3 \cdot C{:}N \cdot NH$.

1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol $C_{11}H_{12}ON_2$ = HC═══$C \cdot CH_2 \cdot OH$
$CH_3 \cdot C{:}N \cdot N \cdot C_6H_5$.
B. Aus 1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol-carbonsäure-(4) beim Erhitzen auf 250° (Benary, *B.* **43**, 1068). — Plättchen (aus Äther). F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

3. ***4 (bezw. 5)-[β-Oxy-äthyl]-imidazol, β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-äthylalkohol*** $C_5H_8ON_2$ =
$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C$—$N$
$HC \cdot NH$ >CH bezw. $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH$
HC—N >CH. Die im *Hauptwerk, S. 369* unter dieser Formel beschriebene Verbindung muß auf Grund der Arbeiten von Windaus, Opitz (*B.* **44**, 1723) und Garforth, Pyman (*Soc.* **1935**, 490) eine andere Konstitution haben. — *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4 (bezw. 5)-[β-Amino-äthyl]-imidazols bei der Einw. von Bariumnitrit in wäßr. Lösung (Windaus, Opitz, *B.* **44**, 1723). — Liefert beim Kochen mit 25%iger Salpetersäure 5 (bezw. 4)-Nitro-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5). — $2C_5H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 175°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methanol, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. — Pikrolonat $C_5H_8ON_2 + C_{10}H_8O_5N_4$. Hellgelbe Nadeln. F: 264° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

4. *5 (bezw. 4) - Methyl - 4 (bezw. 5) - oxymethyl - imidazol, [5 (bezw. 4)-Methyl-imidazyl-(4 bezw. 5)]-carbinol* $C_5H_8ON_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot C$—N ⋗ CH / $CH_3\cdot C\cdot NH$ bezw. $HO\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ ⋗ CH / $CH_3\cdot C$—N *(S. 369).* Prismen (aus Alkohol). F: 138° (Ewins, *Soc.* **99**, 2055). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid 4 (bezw. 5)-Methyl-5 (bezw. 4)-chlormethyl-imidazol. — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure eine rote Färbung. — $C_5H_8ON_2+HCl$. Zerfließliche Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 240—242°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_5H_8ON_2+C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 180—181°. Schwer löslich in der Kälte, leicht in der Wärme in Alkohol und Wasser.

4. **4 (bezw. 5) - Methyl - 5 (bezw. 4) - [α - oxy - äthyl] - imidazol** $C_6H_{10}ON_2$ = $CH_3\cdot C$—N ⋗ CH / $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C\cdot NH$ bezw. $CH_3\cdot C\cdot NH$ ⋗ CH. / $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C$—N

4-Methyl-5-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-imidazol $C_6H_7ON_2Cl_3$ = $CH_3\cdot C$—N ⋗ CH / $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot C\cdot NH$ bezw. desmotrope Form *(S. 370). B.* Zur Bildung aus 4 (bezw. 5)-Methyl-imidazol und Chloral vgl. Gerngross, *B.* **45**, 514; D.R.P. 248885; *C.* **1912** II, 300; *Frdl.* **11**, 958.

3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_4H_4ON_2$.

1. *2-Oxy-pyrimidin* $C_4H_4ON_2$, Formel I, ist desmotrop mit Pyrimidon-(2), Syst. No. 3565.

5-Nitro-2-methoxy-pyrimidin $C_5H_5O_3N_3$, Formel II. *B.* Aus der Natriumverbindung des 5-Nitro-pyrimidons-(2) durch Erwärmen mit Methyljodid in Alkohol (Hale, Brill, *Am. Soc.* **34**, 90). — Tafeln (aus Benzol). F: 168—169° (korr.). Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther.

I. (N, N)·OH II. O_2N·(N, N)·$O\cdot CH_3$ III. (N, N)·$S\cdot CH_3$

2-Methylmercapto-pyrimidin $C_5H_6N_2S$, Formel III. *B.* Aus 4-Chlor-2-methylmercapto-pyrimidin durch Kochen mit Zinkstaub und verd. Alkohol (Johnson, Joyce, *Am. Soc.* **38**, 1388, 1562). — Nach Pyridin und Chinolin riechendes Öl. Kp_{14}: 99—100°. Flüchtig mit Wasserdampf. n_D^{20}: 1,5856. Löst sich in 20 Teilen kaltem Wasser. — Färbt sich an der Luft allmählich bräunlich. Liefert bei der Einw. von Brom in Tetrachlorkohlenstoff 4.5-Dibrom-2-methylmercapto-4.5-dihydro-pyrimidin. — $C_5H_6N_2S+HCl$. Nadeln. F: 147°. — $C_5H_6N_2S+HBr$. Prismen (aus Alkohol). F: 188° (Zers.). — Chloroplatinat. F: 207—208° (Zers.).

2-Äthylmercapto-pyrimidin $C_6H_8N_2S = N_2C_4H_3\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin durch Kochen mit Zinkstaub und verd. Alkohol (Johnson, Joyce, *Am. Soc.* **37**, 2162). — Stechend riechendes Öl. Kp_{30}: 115°; löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Säuren, unlöslich in Alkalilaugen (J., J., *Am. Soc.* **37**, 2162). n_D^{20}: 1,5673 (J., J., *Am. Soc.* **38**, 1388). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft dunkel. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Trimethylendiamin (J., J., *Am. Soc.* **38**, 1389). — Gibt beim Behandeln mit konz. Salzsäure 2-Oxy-pyrimidin (Syst. No. 3565) (J., J., *Am. Soc.* **37**, 2163). Beim Erhitzen mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff im Rohr auf 125—130° erhält man 5-Brom-2-äthylmercapto-pyrimidin (J., J., *Am. Soc.* **38**, 1565). — $C_6H_8N_2S+HCl$. Krystalle. F: 98—99° (J., J., *Am. Soc.* **37**, 2162). Zersetzt sich an feuchter Luft. — $C_6H_8N_2S+HBr$. Prismen (aus Alkohol). F: 140—141° (J., J., *Am. Soc.* **38**, 1565). — $2C_6H_8N_2S+2HCl+PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. F: 166° (J., J., *Am. Soc.* **37**, 2162).

2-Methylmercapto-pyrimidin-mono-hydroxymethylat $C_6H_{10}ON_2S = NC_4H_3(S\cdot CH_3)N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_6H_9SN_2\cdot I$. *B.* Aus 2-Methylmercapto-pyrimidin und Methyljodid (Johnson, Joyce, *Am. Soc.* **38**, 1389). Nadeln oder Stäbchen (aus Alkohol). F: 146° bis 147°. Sehr leicht löslich in Wasser. Spaltet bei der Einw. von verd. Alkalilauge Methylmercaptan ab.

2-Äthylmercapto-pyrimidin-mono-hydroxymethylat $C_7H_{12}ON_2S = NC_4H_3(S\cdot C_2H_5)N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_7H_{11}SN_2\cdot I$. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-pyrimidin und Methyljodid (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1389). Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

4-Chlor-2-benzylmercapto-pyrimidin $C_{11}H_9N_2ClS$, Formel I. *B.* Aus 4-Oxy-2-benzylmercapto-pyrimidin (Syst. No. 3635) durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1391). — Prismen. F: 48—49°. Kp_{18}: 210°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser sowie in verd. Säuren und Alkalilaugen. — Liefert bei der Einw. von konz. Salzsäure Uracil. — $C_{11}H_9N_2ClS + HI$. Gelbe Krystalle. F: 136°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

I. (Cl; N; N; $S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$) II. ($Br\cdot$; N; N; $S\cdot CH_3$) III. (Cl; $Br\cdot$; N; N; $S\cdot CH_3$)

5-Brom-2-methylmercapto-pyrimidin $C_5H_5N_2BrS$, Formel II. *B.* Aus 2-Methylmercapto-pyrimidin durch Erhitzen mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff im Rohr auf 125—135° (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1563). Durch Reduktion von 4-Chlor-5-brom-2-methylmercapto-pyrimidin mit Zinkstaub und siedendem verdünntem Alkohol (J., J., *Am. Soc.* **38**, 1564). — Tafeln (aus verd. Alkohol oder wäßr. Aceton). F: 65—66°. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser sowie in verd. Alkalilaugen und in verd. Säuren. — $C_5H_5N_2BrS + HBr$. F: 205—206°. Wird durch Wasser zersetzt.

5-Brom-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_6H_7N_2BrS = N_2C_4H_2Br\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-pyrimidin durch Erhitzen mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff im Rohr auf 125—130° (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1565). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 43° bis 45°. — Hydrobromid. Nadeln. F: 180° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Chlor-5-brom-2-methylmercapto-pyrimidin $C_5H_4N_2ClBrS$, Formel III. *B.* Aus 5-Brom-4-oxy-2-methylmercapto-pyrimidin durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 125° (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1564). — Nadeln (aus Äther). F: 44°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in verd. Alkohol 5-Brom-2-methylmercapto-pyrimidin.

2. ***5-Oxy-pyrimidin*** $C_4H_4ON_2$, Formel IV.

2-Chlor-5-äthoxy-pyrimidin $C_6H_7ON_2Cl$, Formel V. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dichlor-5-äthoxy-pyrimidin mit Zinkstaub und siedendem verdünntem Alkohol (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **37**, 2159). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 70°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und in Alkalilaugen, löslich in Säuren. Schmeckt süß und kühlend. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung 2.5-Diäthoxy-pyrimidin. Beim Erhitzen mit Kaliumhydrosulfid in alkoh. Lösung erhält man 5-Äthoxy-2-mercapto-pyrimidin (Syst. No. 3635) und wenig Bis-[5-äthoxy-pyrimidyl-(2)]-disulfid (Syst. No. 3532).

IV. ($HO\cdot$; N; N) V. ($C_2H_5\cdot O\cdot$; N; N; Cl) VI. (Cl; $C_2H_5\cdot O\cdot$; N; N; Cl)

2.4-Dichlor-5-äthoxy-pyrimidin $C_6H_6ON_2Cl_2$, Formel VI *(S. 372)*. F: 51° (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **37**, 2157). Unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem verdünntem Alkohol 2-Chlor-5-äthoxy-pyrimidin.

2. 2-Oxy-4-methyl-pyrimidin $C_5H_6ON_2$, Formel VII.

2-Äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_7H_{10}N_2S$, Formel VIII. *B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin mit Zinkstaub und siedendem verdünntem Alkohol (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **37**, 2163). — Stechend riechendes Öl. Kp_{18-19}: 123—124°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und in Alkalilaugen. — $C_7H_{10}N_2S + HCl$. Prismen. F: 141—142°. — $2C_7H_{10}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 165—166°.

VII. (CH_3; N; N; OH) VIII. (CH_3; N; N; $S\cdot C_2H_5$) IX. (CH_3; N; $Cl\cdot$; N; $S\cdot C_2H_5$)

6-Chlor-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_7H_9N_2ClS$, Formel IX *(S. 372)*. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem verdünntem Alkohol 2-Äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin und wenig 4-Methyl-uracil (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **37**, 2163).

3. Oxy-Verbindungen $C_6H_8ON_2$.

1. *Derivat des 2-Oxy-5-äthyl-pyrimidins* $C_6H_8ON_2$, Formel I, *oder des 4-Oxy-5-äthyl-pyrimidins* $C_6H_8ON_2$, Formel II.

I. C_2H_5 · N · OH II. OH, C_2H_5 · N III. Cl, C_2H_5 · N, Cl · N · O · CH_3 IV. O · CH_3, C_2H_5 · N, Cl · N · Cl

4.6 (oder 2.6) - Dichlor - 2 (oder 4) - methoxy - 5 - äthyl - pyrimidin $C_7H_8ON_2Cl_2$, Formel III oder IV. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-5-äthyl-pyrimidin bei der Einw. von 2 Mol Natriummethylat in Methanol bei 0° (v. MERKATZ, *B.* **52**, 876). — Nadeln (aus Petroläther). F: 55° bis 57°.

2. *2-Oxy-4.6-dimethyl-pyrimidin* $C_6H_8ON_2$, Formel V, ist desmotrop mit 4.6-Dimethyl-pyrimidon-(2), Syst. No. 3565.

2-Methylmercapto-4.6-dimethyl-pyrimidin $C_7H_{10}N_2S$, Formel VI (*S. 374*). *B.* Aus 2-Mercapto-4.6-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565) durch Erwärmen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (HALE, WILLIAMS, *Am. Soc.* **37**, 600). — F: 24°.

V. CH_3, CH_3 · N · OH VI. CH_3, CH_3 · N · S · CH_3

4. 2-Oxy-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin $C_7H_{10}ON_2$, Formel VII.

6 - Chlor - 2 - äthylmercapto - 4 - methyl-5-äthyl-pyrimidin $C_9H_{13}N_2ClS$, Formel VIII. *B.* Aus 6-Oxy-2-äthylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin (Syst. No. 3635) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 100° (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **35**, 1011). — Kp_{21-23}: 177—180°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 140—150° 6-Amino-2-äthylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin (Syst. No. 3635).

VII. CH_3, C_2H_5 · N · OH VIII. CH_3, C_2H_5 · N, Cl · N · S · C_2H_5

5. [5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[dekahydrochinolyl-(4)]-carbinol, Dodekahydrocinchonidin $C_{19}H_{34}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Aus Dihydrochinin (S. 152) durch Hydrierung in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Platin unter 3 Atm. Überdruck bei 48° (SKITA, BRUNNER, *B.* **49**, 1603). — F: 104°. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{17}$: —51° (Alkohol; c = 4). Färbt sich an der Luft braun.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot HC$—CH—CH_2 | CH_2 | CH_2 | H_2C—N—CH · CH(OH) · HC<(CH_2—CH_2)>... H_2C<(CH_2—CH_2)>CH_2, CH—CH, NH

4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_2$.

1. 2-Oxy-benzimidazolin $C_7H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<(NH)(NH)>CH \cdot OH$

1.3-Dimethyl-2-oxy-benzimidazolin $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_4<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>CH \cdot OH$. Vgl. 1.3-Dimethyl-benzimidazoliumhydroxyd, S. 35.

1.3-Dibenzoyl-2-oxy-benzimidazolin $C_{21}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4<^{N(CO \cdot C_6H_5)}_{N(CO \cdot C_6H_5)}>CH \cdot OH$. *B.* Aus 1-Benzoyl-benzimidazol beim Behandeln mit 1 Mol Benzoylchlorid und 0,5—1 Mol Wasser in Benzol + Äther (GERNGROSS, *B.* **46**, 1919). — Krystalle. F: 135—140° (Zers.). Leicht löslich in Aceton und heißem Essigester, mäßig in Chloroform und warmem Benzol, schwer in Alkohol und siedendem Äther, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Schütteln mit Wasser oder Erwärmen mit Methanol in N-Formyl-N.N'-dibenzoyl-o-phenylendiamin über. Gibt bei der Einw. von verd. Natronlauge N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin. Beim Behandeln mit konz. Salzsäure erhält man Benzoesäure und das Hydrochlorid des Benzimidazols. Beim Kochen mit Alkohol oder beim Behandeln mit Alkohol in Gegenwart von Salzsäure oder Benzoylchlorid entsteht 1.3-Dibenzoyl-2-äthoxy-benzimidazolin.

1.3-Dibenzoyl-2-äthoxy-benzimidazolin $C_{23}H_{20}O_3N_2 = C_6H_4<^{N(CO \cdot C_6H_5)}_{N(CO \cdot C_6H_5)}>CH \cdot O \cdot C_2H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus 1.3-Dibenzoyl-2-oxy-benzimidazolin durch Kochen mit Alkohol oder durch Behandeln mit Alkohol in Gegenwart von Salzsäure oder

Benzoylchlorid (GERNGROSS, *B.* **46**, 1921). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Ligroin). Schmilzt bei 139° und geht dabei in die höherschmelzende Form über. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, mäßig in Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Säuren oder alkoh. Alkalilauge Benzimidazol. Beim Kochen mit überschüssigem Propylalkohol entsteht 1.3-Dibenzoyl-2-propyloxy-benzimidazolin.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form (S. 107) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (GERNGROSS, *B.* **46**, 1922). — Nadeln. F: 152°. Geht beim Umkrystallisieren in die niedrigerschmelzende Form über.

1.3-Dibenzoyl-2-propyloxy-benzimidazolin $C_{24}H_{22}O_3N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CO\cdot C_6H_5)}{N(CO\cdot C_6H_5)}>CH\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 1.3-Dibenzoyl-2-oxy-benzimidazolin mit Propylalkohol in Gegenwart von Salzsäure oder Benzoylchlorid (GERNGROSS, *B.* **46**, 1922). Aus 1.3-Dibenzoyl-2-äthoxy-benzimidazolin durch Kochen mit überschüssigem Propylalkohol (G.). — Prismen (aus Alkohol). F: 135—136°. Löslich in heißem Alkohol und Äther.

2. Oxy-Verbindungen $C_9H_{12}ON_2$.

1. *N.N'-[β (oder γ)-Oxy-γ-phenyl-propyliden]-hydrazin, 3-[α (oder β)-Oxy-β-phenyl-äthyl]-hydrazimethylen* $C_9H_{12}ON_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}$ oder $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}$.

1.2-Diphenyl-3-[α (oder β)-methoxy-β-phenyl-äthyl]-hydrazimethylen $C_{22}H_{22}ON_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C_6H_5}{N\cdot C_6H_5}$ oder $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C_6H_5}{N\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus Hydrazobenzol durch Kochen mit Zimtaldehyd und Methanol (RASSOW, *J. pr.* [2] **84**, 258). — Blättchen (aus Methanol). F: 163°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Methanol und Alkohol.

1.2-Diphenyl-3-[α (oder β)-äthoxy-β-phenyl-äthyl]-hydrazimethylen $C_{23}H_{24}ON_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C_6H_5}{N\cdot C_6H_5}$ oder $C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C_6H_5}{N\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus Hydrazobenzol durch Kochen mit Zimtaldehyd und Alkohol (RASSOW, *J. pr.* [2] **84**, 255). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Benzidin.

2. *2-Oxy-3-α-pyrrolidyl-pyridin, 2-[2-Oxy-pyridyl-(3)]-pyrrolidin, Py 2-Oxy-nornicotin* $C_9H_{12}ON_2$, Formel I.

I. (Pyridinring mit ·OH und $\cdot HC\cdot NH\cdot CH_2$; H_2C——CH_2) II. (Pyridinring mit ·OH und $\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH_2$; H_2C——CH_2)

2-Oxy-3-[N-methyl-α-pyrrolidyl]-pyridin, 1-Methyl-2-[2-oxy-pyridyl-(3)]-pyrrolidin, Py 2-Oxy-nicotin $C_{10}H_{14}ON_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, KIRSSANOW, *B.* **57** [1924], 1163; Ж. **56** [1925], 157. — *B.* Aus 2-Amino-3-[N-methyl-α-pyrrolidyl]-pyridin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung (TSCH., BUCHOLZ, Ж. **50**, 551; *C.* **1923** III, 1023). — Krystalle (aus Ligroin). F: 121—123°. Leicht löslich in Wasser und Aceton, ziemlich leicht in Ligroin; leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen (TSCH., B.). — $2C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 246—248° (Zers.) (TSCH., B.). — $C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Rote Prismen (TSCH., B.). — Pikrat $C_{10}H_{14}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 196—198° (geringe Zers.) (TSCH., B.).

5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_7H_6ON_2$.

1. *3-Oxy-indazol* $C_7H_6ON_2$, Formel III bezw. IV.

III. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{NH}>N$ IV. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{N}>NH$

2-Phenyl-3-oxy-indazol $C_{13}H_{10}ON_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{N}>N\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 2-Phenyl-indazolon, Syst. No. 3567.

2-Phenyl-3-benzoyloxy-indazol $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<\substack{C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\\N}>N\cdot C_6H_5$. Die von HELLER (*B.* **49**, 2770) so formulierte Verbindung s. bei 2-Phenyl-indazolon, Syst. No. 3567.

2-Phenyl-5.7-dichlor-3-oxy-indazol $C_{13}H_8ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. Von FREUNDLER (*C. r.* **152**, 1258; *Bl.* [4] **9**, 783) als O-Derivate formulierte Verbindungen s. bei 2-Phenyl-5.7-dichlor-indazolon, Syst. No. 3567.

2. ***6-Oxy-indazol*** $C_7H_6ON_2$, Formel I bezw. II (*S. 376*). *B.* Zur Bildung beim Diazotieren von 6-Amino-indazol vgl. FRIES, ROTH, *A.* **404**, 84. — Liefert bei der Einw. von 1 Mol Chlor in Eisessig 7-Chlor-6-oxy-indazol; reagiert analog mit Brom.

7-Chlor-6-oxy-indazol $C_7H_5ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 6-Oxy-indazol und 1 Mol Chlor in Eisessig (FRIES, ROTH, *A.* **404**, 85). — Nadeln (aus Wasser). F: 184°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin. — Liefert bei weiterer Einw. von Chlor in Eisessig 5.7-Dichlor-6-oxy-indazol und 7.7-Dichlor-6-oxo-6.7-dihydro-indazol (nicht näher beschrieben). Bei schwachem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig erhält man 7-Chlor-7-nitro-6-oxo-6.7-dihydro-indazol (Syst. No. 3567) und geringe Mengen 7-Chlor-5-nitro-6-oxy-indazol (s. u.). — $C_7H_5ON_2Cl + HCl + 2H_2O$. Krystalle. F: 206° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_7H_5ON_2Cl + HCl + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Eisessig).

5.7-Dichlor-6-oxy-indazol $C_7H_4ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 7-Chlor-6-oxy-indazol bei der Einw. von Chlor in Eisessig (FRIES, ROTH, *A.* **404**, 86). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 203°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, sehr schwer in Benzin und Wasser. Löslich in Natronlauge.

7-Brom-6-oxy-indazol $C_7H_5ON_2Br$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 6-Oxy-indazol bei der Einw. von Brom in Eisessig unter Kühlung (FRIES, ROTH, *A.* **404**, 85). — Nadeln (aus Chloroform). F: 182°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, Chloroform und Wasser, schwer in Benzin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig 7-Brom-5-nitro-6-oxy-indazol.

7-Chlor-5-nitro-6-oxy-indazol $C_7H_4O_3N_3Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* In geringer Menge aus 7-Chlor-6-oxy-indazol durch schwaches Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig (FRIES, ROTH, *A.* **404**, 92). — Gelbe Kryställchen (aus Benzol). F: 281° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Benzol. Leicht löslich in Natronlauge mit gelblichbrauner Farbe.

7-Brom-5-nitro-6-oxy-indazol $C_7H_4O_3N_3Br$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 7-Brom-6-oxy-indazol durch Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig (FRIES, ROTH, *A.* **404**, 87). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 239° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, schwer in Benzin und Wasser. Bildet orangefarbene, in Wasser ziemlich leicht lösliche Alkalisalze.

3. ***2-Oxy-benzimidazol*** $C_7H_6ON_2 = C_6H_4<\substack{N\\NH}>C\cdot OH$ ist desmotrop mit Benzimidazolon, Syst. No. 3567.

2. Oxy-Verbindungen $C_8H_8ON_2$.

1. ***Benzal-oxymethenyl-diamin*** $C_8H_8ON_2 = N<\substack{CH(C_6H_5)\\C(OH)}>NH$.

Verbindung $C_{30}H_{27}N_3S_2 = N<\substack{CH(C_6H_5)\\C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)}>N\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5){:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-o-Tolyl-ms.ω'-benzal-dithiobiuret (Syst. No. 3567) bei der Einw. von Benzylchlorid und Natronlauge (FROMM, *A.* **394**, 283). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118°.

2. ***2-Oxy-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_8H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel.

3-Äthyl-2-methylmercapto-3.4-dihydro-chinazolin $C_{11}H_{14}N_2S = C_6H_4<\substack{CH_2\cdot N\cdot C_2H_5\\N{=}C\cdot S\cdot CH_3}$. Diese Konstitution kommt der von BUSCH (*J. pr.* [2] **51**, 137) als 1-Methyl-3-äthyl-2-thion-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (*Hptw. Bd. XXIV, S. 122*) beschriebenen Verbindung zu (B., Priv.-Mitt.).

3-Phenyl-2-methylmercapto-3.4-dihydro-chinazolin $C_{15}H_{14}N_2S$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_5}_{N=\!=C\cdot S\cdot CH_3}$. Diese Konstitution kommt der von Busch (*J. pr.* [2] **51**, 266) als 1-Methyl-3-phenyl-2-thion-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin *(Hptw. Bd. XXIV, S. 123)* formulierten Verbindung zu (B., Priv.-Mitt.).

3-Phenyl-2-benzylmercapto-3.4-dihydro-chinazolin $C_{21}H_{18}N_2S$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_5}_{N=\!=C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$. Diese Konstitution kommt der von Busch, Roegglen (*B.* **27**, 3245) als 3-Phenyl-1-benzyl-2-thion-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin *(Hptw. Bd. XXIV, S. 123)* formulierten Verbindung zu (B., Priv.-Mitt.).

3-α-Naphthyl-2-methylmercapto-3.4-dihydro-chinazolin $C_{19}H_{16}N_2S$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_{10}H_7}_{N=\!=C\cdot S\cdot CH_3}$. Diese Konstitution kommt der von Busch (*J. pr.* [2] **52**, 410) als 1-Methyl-3-α-naphthyl-2-thion-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin *(Hptw. Bd. XXIV, S. 124)* formulierten Verbindung zu (B., Priv.-Mitt.).

3-β-Naphthyl-2-methylmercapto-3.4-dihydro-chinazolin $C_{19}H_{16}N_2S$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_{10}H_7}_{N=\!=C\cdot S\cdot CH_3}$. Diese Konstitution kommt der von Busch (*J. pr.* [2] **52**, 414) als 1-Methyl-3-β-naphthyl-2-thion-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin *(Hptw. Bd. XXIV, S. 124)* formulierten Verbindung zu (B., Priv.-Mitt.).

3. ***6-Oxy-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_8H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel.

HO·[Benzolring]·CH_2—NH, —N=CH

3-[4-Methoxy-phenyl]-6-methoxy-3.4-dihydro-chinazolin $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}_{N\ =\ CH}$. Zur Konstitution vgl. Maffei, *G.* **58** [1928], 264. — *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von salzsaurem p-Anisidin mit Formaldehyd in wäßr. Lösung auf 60° (Lepetit, Maimeri, *R. A. L.* [5] **26** I, 560, 562; vgl. a. Goldschmidt, *Ch. Z.* **21**, 396). — F: 136° (L., Mai.).

3-[4-Äthoxy-phenyl]-6-äthoxy-3.4-dihydro-chinazolin $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5}_{N=\!=CH}$ *(S. 378)*. *B.* Aus p-Phenetidino-methansulfonsäure beim Kochen mit Wasser oder verd. Salzsäure (in Form des Salzes mit p-Phenetidino-methansulfonsäure bezw. des Hydrochlorids) (Lepetit, *R. A. L.* [5] **26** I, 173; *G.* **47** I, 205; vgl. L., Maimeri, *R. A. L.* [5] **26** I, 558). — Physiologisches Verhalten des Hydrochlorids und der Verbindung mit p-Phenetidino-methansulfonsäure: L.; Valenti, *C.* **1919** I, 117. — Verbindung mit p-Phenetidino-methansulfonsäure $C_{18}H_{20}O_2N_2 + C_9H_{13}O_4NS$. Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161° (L.). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Essigester, sehr schwer in siedendem Wasser.

4. ***5 (bezw. 6)-Oxy-2-methyl-benzimidazol*** $C_8H_8ON_2$, Formel I bezw. II.

I. HO·[Benzolring]<N=, NH>C·CH₃ II. HO·[Benzolring]<NH, N=>C·CH₃

5 (bezw. 6)-Äthoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{10}H_{12}ON_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3\langle{}^{N}_{NH}\rangle C\cdot CH_3$ *(S. 379)*. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 3-Amino-4-acetamino-phenetol durch Destillation (Maron, D.R.P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 134).

4.6 (bezw. 5.7)-Dinitro-5 (bezw. 6)-äthoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{10}H_{10}O_5N_4$ = $C_2H_5\cdot O\cdot (O_2N)_2C_6H\langle{}^{N}_{NH}\rangle C\cdot CH_3$. *B.* Aus 5 (bezw. 6)-Äthoxy-2-methyl-benzimidazol durch Erwärmen mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure auf 80—90° (Maron, D.R.P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 134). — F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol. Leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen.

1-Phenyl-5.7-dinitro-6-methoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{12}O_5N_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2\langle{}^{N(C_6H_5)}_{N}\rangle C\cdot CH_3$ *(S. 380)*. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-anisol durch Kochen mit Anilin in Alkohol und nachfolgendes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Meldola, Kuntzen, *Soc.* **97**, 456). — F: 205—206°. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 150° 1-Phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2.3-dimethyl-benzimidazoliumjodid (M., K., *Soc.* **99**, 1294).

1-Phenyl-5.7-dinitro-6-äthoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{16}H_{14}O_5N_4$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)}{N}}{\geqq}C\cdot CH_3$. Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 1294).

1-Phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2.3-dimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1-Phenyl-5.7-dinitro-2.6-dioxy-2.3-dimethyl-benzimidazolin** $C_{15}H_{14}O_6N_4$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Carbinolbase entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol

I. $HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)}{N(CH_3)(OH)}}{\geqq}C\cdot CH_3$ II. $HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)}{N(CH_3)}}{>}C(CH_3)\cdot OH$

durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 130° (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 1290) oder aus 1-Phenyl-5.7-dinitro-6-methoxy-2-methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 150° (M., K., *Soc.* **99**, 1294). Durch Kochen des Jodids mit Wasser erhält man die Ammoniumbase in roten Nadeln, die lufttrocken 1 Mol H_2O enthalten, bei 100° 2 Mol H_2O verlieren und sich dann bei 283—285° zersetzen. Die Ammoniumbase löst sich in Säuren unter Bildung der mehr oder weniger leicht hydrolysierbaren, farblosen Salze. Aus der Lösung der Ammoniumbase in verd. Natronlauge wird die Carbinolbase durch Säure gefällt. Die Carbinolbase bildet ein in kaltem Alkohol und Wasser unlösliches gelbbraunes Krystallpulver, das sich bei 281—283° zersetzt; sie geht bei längerem Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol, beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 130° oder mit Methyljodid auf 150° und beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur in die Ammoniumbase bezw. deren Salze über. — Chlorid $C_{15}H_{13}O_5N_4\cdot Cl$. Nadeln. — Jodid $C_{15}H_{13}O_5N_4\cdot I$. Nicht rein erhalten (M., K., *Soc.* **99**, 1291, 1296 Anm.). Krystallpulver. Zersetzt sich bei ca. 242—244°. — Nitrat $C_{15}H_{13}O_5N_4\cdot NO_3$. Prismen. — $C_{15}H_{13}O_5N_4\cdot Cl+FeCl_3$. Gelblichbraune Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{15}H_{13}O_5N_4\cdot Cl+PtCl_4+2H_2O$. Gelbbraune Tafeln. — Acetat $C_{15}H_{13}O_5N_4\cdot C_2H_3O_2$. Goldgelbe Schuppen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 286—287°.

1-[4-Chlor-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2.3-dimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1-[4-Chlor-phenyl]-5.7-dinitro-2.6-dioxy-2.3-dimethyl-benzimidazolin** $C_{15}H_{13}O_6N_4Cl$, Formel III bezw. IV. Die Konstitution der Carbinolbase entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-[4-Chlor-phenyl]-5.7-dinitro-

III. $HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4Cl)}{N(CH_3)(OH)}}{\geqq}C\cdot CH_3$ IV. $HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4Cl)}{N(CH_3)}}{>}C(CH_3)\cdot OH$

6-oxy-2-methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Methyljodid auf 130° (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 2040). Die Carbinolbase wird aus der Lösung des Anhydrids (s. u.) in Alkalilauge durch Säure als gelbbraunes Krystallpulver gefällt. — Durch Kochen des Jodids mit verd. Salzsäure und nachfolgendes Behandeln mit Ammoniak erhält man das Anhydrid (s. u.). Die Carbinolbase geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in das Anhydrid über. — Chlorid $C_{15}H_{12}O_5ClN_4\cdot Cl$. Krystallpulver.

Anhydrid $C_{15}H_{11}O_5N_4Cl$. *B.* s. o. — Gelbbraune Schuppen; ist bis 300° noch nicht geschmolzen (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 2040). — Gibt beim Behandeln mit heißer 50%iger Salzsäure das Chlorid (s. o.). Auf Zusatz von Säure zur alkal. Lösung erhält man die Carbinolbase (s. o.).

3-Äthyl-1-phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **3-Äthyl-1-phenyl-5.7-dinitro-2.6-dioxy-2-methyl-benzimidazolin** $C_{16}H_{16}O_6N_4$, Formel V bezw. VI. Die Konstitution der Carbinolbase entspricht der Formel VI, die der Salze der Formel V. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benz-

V. $HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)}{N(C_2H_5)(OH)}}{\geqq}C\cdot CH_3$ VI. $HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)}{N(C_2H_5)}}{>}C(CH_3)\cdot OH$

imidazol durch Erhitzen mit Äthyljodid auf 130°; man erhält die Ammoniumbase aus dem Jodid durch Kochen mit Wasser (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 1297). — Die Ammoniumbase, rote Nadeln (aus Wasser), zersetzt sich bei ca. 250—258°; geht beim Erhitzen auf 110° in das Anhydrid $C_{16}H_{14}O_5N_4$ über; aus der Lösung in verd. Natronlauge wird durch Salzsäure die Carbinolbase gefällt. Die Carbinolbase, gelbbraunes Krystallpulver, zersetzt sich bei 250—252°; geht bei kurzem Kochen mit Alkohol sowie beim Erhitzen auf 110° in die Ammoniumbase bezw. in das Anhydrid über. — Jodid $C_{16}H_{15}O_5N_4\cdot I$. Rotbraune Nadeln.

1-p-Tolyl-5.7-dinitro-6-oxy-2.3-dimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1-p-Tolyl-5.7-dinitro-2.6-dioxy-2.3-dimethyl-benzimidazolin** $C_{16}H_{16}O_6N_4$, Formel VII

VII. $HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)}{N(CH_3)(OH)}}{>}C\cdot CH_3$ VIII. $HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)}{N(CH_3)}}{>}C(CH_3)\cdot OH$

bezw. VIII. Die Konstitution der Carbinolbase entspricht der Formel VIII, die der Salze der Formel VII. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-p-Tolyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol

durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 130°; man erhält die Ammoniumbase, indem man das Jodid mit verd. Salzsäure kocht und das erhaltene Chlorid mit Ammoniak behandelt (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 1300). — Die Ammoniumbase (gelbbraune Schuppen) zersetzt sich oberhalb 300°, ist schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol, geht beim Aufbewahren an der Luft, schneller beim Erhitzen auf 130° in das Anhydrid über; auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung der Ammoniumbase entsteht die Carbinolbase. Die Carbinolbase (gelbbraunes Krystallpulver) zersetzt sich oberhalb 300°. — Chlorid $C_{16}H_{15}O_5N_4 \cdot Cl$. Krystallpulver. Zersetzt sich bei ca. 254—256°. — Pikrat. Gelbliche Nadeln. F: 176°.

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_5N_4$. *B.* s. o. — Gelbbraune Krystalle. Beständig an der Luft (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 1300). Beim Neutralisieren der Lösung in verd. Säure erhält man die Ammoniumbase.

1-Benzyl-5.7-dinitro-6-oxy-2.3-dimethyl-benzimidazoliumhydroxyd $C_{16}H_{16}O_6N_4$ $= HO \cdot C_6H(NO_2)_2 < \begin{matrix} N(CH_2 \cdot C_6H_5) \\ N(CH_3)(OH) \end{matrix} > C \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Benzyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Methyljodid auf 120° (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 2044). — Durch Kochen des Jodids mit Wasser entsteht das Anhydrid (s. u.). — Chlorid $C_{16}H_{15}O_5N_4 \cdot Cl$. Krystallpulver. F: 218°.

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_5N_4$. *B.* s. o. — Rote Nadeln. F: 252—253° (Zers.) (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 2044). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Salzsäure das Chlorid (s. o.).

1-[4-Methoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2.3-dimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. 1-[4-Methoxy-phenyl]-5.7-dinitro-2.6-dioxy-2.3-dimethyl-benzimidazolin $C_{16}H_{16}O_7N_4$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Carbinolbase entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-[4-Methoxy-phenyl]-

I. $HO \cdot C_6H(NO_2)_2 < \begin{matrix} N(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \\ N(CH_3)(OH) \end{matrix} > C \cdot CH_3$ II. $HO \cdot C_6H(NO_2)_2 < \begin{matrix} N(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \\ N(CH_3) \end{matrix} > C(CH_3) \cdot OH$

5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Methyljodid auf 125° (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 2039). Die Carbinolbase (gelbbraunes Krystallpulver) entsteht durch Neutralisieren einer Lösung des Anhydrids (s. u.) in verd. Natronlauge mit Salzsäure. — Durch Kochen des Jodids mit Wasser oder schneller durch Kochen mit verd. Salzsäure und Neutralisieren mit Ammoniak erhält man das Anhydrid (s. u.). Die Carbinolbase geht beim Erhitzen auf 100°, rascher beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in das Anhydrid über. — Chlorid $C_{16}H_{15}O_6N_4 \cdot Cl$. Nadeln. Wird durch Wasser leicht zersetzt.

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_6N_4$. *B.* s. o. — Rotes Krystallpulver. Liefert bei der Einw. von alkoh. Salzsäure das Chlorid (s. o.) (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 2039). Beim Neutralisieren der Lösung in verd. Natronlauge mit Salzsäure entsteht die Carbinolbase (s. o.).

1-[4-Acetyl-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{16}H_{12}O_6N_4 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2 < \begin{matrix} N(C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3) \\ N \end{matrix} > C \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol mit 4-Amino-acetophenon in Alkohol (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 44). — Gelbbraune Schuppen (aus Alkohol). F: ca. 246° (Zers.). — Gibt ein Phenylhydrazon, das sich bei ca. 198° zersetzt.

Oxim $C_{16}H_{13}O_6N_5 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2 < \begin{matrix} N[C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot OH] \\ N \end{matrix} > C \cdot CH_3$. Gelbbraune Schuppen (aus Alkohol). F: 223° (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 44).

1-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{10}O_8N_4 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2 < \begin{matrix} N[C_6H_3(OH) \cdot CO_2H] \\ N \end{matrix} > C \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol mit 5-Amino-salicylsäure in Wasser (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 538). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 220° und 300°. Schwer löslich in Alkohol.

1-[4-Amino-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{11}O_5N_5 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2 < \begin{matrix} N(C_6H_4 \cdot NH_2) \\ N \end{matrix} > C \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[4-Acetamino-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit starker Schwefelsäure (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 39). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 215°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. — $NH_4C_{14}H_{10}O_5N_5$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser).

1-[4-Acetamino-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{16}H_{13}O_6N_5 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2 < \begin{matrix} N(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3) \\ N \end{matrix} > C \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol mit N-Acetyl-p-phenylendiamin in Alkohol (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 38). — Gelbbraune Schuppen (aus Alkohol). F: 261,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

1.1'-p-Phenylen-bis-[5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol] $C_{22}H_{14}O_{10}N_8$ = $HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N}_{N}>C\cdot CH_3$ — C_6H_4 — $CH_3\cdot C<^{N}_{N}>C_6H(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 1-[4-Amino-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol mit 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol in Alkohol (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 40). — Amorph. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit verd. Alkalilauge orangefarbene Lösungen. — $Ag_2C_{22}H_{12}O_{10}N_8$. Braune, unlösliche, amorphe Masse.

5. ***2-Oxymethyl-benzimidazol*** $C_8H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Glykolsäure auf 120° (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3488). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 171—172°. Leicht löslich in Eisessig, sehr schwer in siedendem Benzol. Leicht löslich in verd. Salzsäure, konz. Schwefelsäure und verd. Kalilauge. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung Benzimidazol-carbonsäure-(2).

$C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot OH$

Acetylderivat $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_8H_7ON_2(CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus 2-Oxymethyl-benzimidazol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3488). — Prismen oder Täfelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 99—101°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

3. Oxy-Verbindungen $C_9H_{10}ON_2$.

1. ***5 (bezw. 6)-Oxy-2-äthyl-benzimidazol*** $C_9H_{10}ON_2$, Formel I bezw. II.

1-Phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-äthyl-benzimidazol $C_{15}H_{12}O_5N_4$, Formel III. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-propionylamino-phenol durch Kochen mit Anilin in Alkohol und nachfolgendes Erhitzen mit Esssigsäureanhydrid (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 2041). — Gelbbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 173°.

I. $HO\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot C_2H_5$ II. $HO\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot C_2H_5$ III. $HO\cdot C_6H(NO_2)(O_2N)<^{N(C_6H_5)}_{N}>C\cdot C_2H_5$

3-Methyl-1-phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-äthyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **3-Methyl-1-phenyl-5.7-dinitro-2.6-dioxy-2-äthyl-benzimidazolin** $C_{16}H_{16}O_6N_4$, Formel IV bezw. V. Die Konstitution der Carbinolbase entspricht der Formel V, die der Salze der Formel IV. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-äthyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Methyljodid auf 120° (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 2041). Die Carbinolbase (gelbbraune Nadeln) entsteht auf Zusatz von Säure zu der Lösung des Anhydrids (s. u.) in verd. Natronlauge. — Das Jodid gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure und nachfolgenden Neutralisieren mit Ammoniak das Anhydrid. Die Carbinolbase geht beim Erhitzen sowie beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in das Anhydrid über. — Chlorid $C_{16}H_{15}O_5N_4\cdot Cl$. Krystallkörner. Wird durch Wasser leicht zersetzt. — Jodid $C_{16}H_{15}O_5N_4\cdot I$. Rotbraune Tafeln.

IV. $HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_5)}_{N(CH_3)(OH)}>C\cdot C_2H_5$ V. $HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_5)}_{N(CH_3)}>C(C_2H_5)\cdot OH$

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_5N_4$. *B.* s. o. — Rote Schuppen. Zersetzt sich oberhalb 300° (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 2041). Auf Zusatz von Säure zu der Lösung in verd. Natronlauge erhält man die Carbinolbase (s. o.). Beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure in der Kälte entsteht das Chlorid.

2. ***2-[α-Oxy-äthyl]-benzimidazol*** $C_9H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 384)*. Täfelchen (aus Wasser). F: 179—180° (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3487). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in heißem Benzol. Leicht löslich in verd. Salzsäure und Kalilauge.

$C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$

3. ***5 (bezw. 6)-Methyl-2-oxymethyl-benzimidazol*** $C_9H_{10}ON_2$, Formel VI bezw. VII.

VI. $CH_3\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot OH$ VII. $CH_3\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot CH_2\cdot OH$

B. Durch Zusammenschmelzen von 3.4-Diamino-toluol mit Glykolsäure (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3491). — Täfelchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 203°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Aceton, sehr schwer in siedendem Benzol und Äther. Löslich in verd. Kalilauge. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung 5 (bezw. 6)-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(2).

Acetylderivat $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_9H_9ON_2(CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus 5 (bezw. 6)-Methyl-2-oxymethyl-benzimidazol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3492). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin oder aus wäßr. Aceton). F: 129—132°.

4. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}ON_2$.

1. *3-Methyl-5-[3-oxy-phenyl]-Δ²-pyrazolin* $C_{10}H_{12}ON_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot HC<\overset{H_2C——C\cdot CH_3}{NH\cdot N}$.

1-Phenyl-3-methyl-5-[3-methoxy-phenyl]-Δ²-pyrazolin $C_{17}H_{18}ON_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC<\overset{H_2C——C\cdot CH_3}{N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzalaceton-phenylhydrazon durch Kochen mit Eisessig (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 332). Aus 3-Methoxy-benzalaceton durch Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig (B., V.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93—94°.

2. *5 (bezw. 6)-Methyl-2-[α-oxy-äthyl]-benzimidazol* $C_{10}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II (*S. 385*). Täfelchen. F: 178—179° (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3488).



5. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{14}ON_2$.

1. *5-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-Δ³-imidazolin* $C_{11}H_{14}ON_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C{=}N\\ HO\cdot(CH_3)C\cdot NH\end{matrix}>CH\cdot C_6H_5$.

1.5-Dioxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-Δ³-imidazolin $C_{11}H_{14}O_2N_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C{=}N\\ HO\cdot(CH_3)C\cdot N(OH)\end{matrix}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diacetylmonoxim, Benzaldehyd und 25%igem Ammoniak in Alkohol bei höchstens 65° (DIELS, *B.* **51**, 968). — Nadeln (aus Wasser). F: 120° bis 121° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Methanol und Alkohol, schwerer in Chloroform. Löslich in verd. Natronlauge und heißer Soda-Lösung. Bildet mit Säuren schwer lösliche Salze. — Färbt sich am Licht gelb. Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in 1-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazol (S. 46) über. Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 5-Methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol, Essigsäure und Benzoesäure. Reagiert mit Phenylisocyanat in Pyridin unter Bildung von N.N'-Diphenyl-harnstoff (D., SALOMON, *B.* **52**, 47).

2. *5 (bezw. 6)-Oxy-2-isobutyl-benzimidazol* $C_{11}H_{14}ON_2$, Formel III bezw. IV.

III. $HO\cdot C_6H_3<\overset{N}{NH}>C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ IV. $HO\cdot C_6H_3<\overset{NH}{N}>C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$

1-Phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-isobutyl-benzimidazol $C_{17}H_{16}O_5N_4$, Formel V. *B.* Aus [2.3.6-Trinitro-4-isovalerylamino-phenyl]-isovalerianat durch Kochen mit Anilin in Alkohol und nachfolgendes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 2043). — Gelbbraune Schuppen (aus Alkohol). F: 156°.

V. $HO\cdot(O_2N)_2C_6H<\overset{N(C_6H_5)}{N}>C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$

3-Methyl-1-phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-isobutyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **3-Methyl-1-phenyl-5.7-dinitro-2.6-dioxy-2-isobutyl-benzimidazolin** $C_{18}H_{20}O_6N_4$, Formel VI bezw. VII. Die Konstitution der Carbinolbase entspricht der Formel VII, die der Salze der Formel VI. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-isobutyl-

VI. $HO\cdot C_6H(NO_2)_2<\overset{N(C_6H_5)}{N(CH_3)(OH)}>C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$

VII. $HO\cdot C_6H(NO_2)_2<\overset{N(C_6H_5)}{N(CH_3)}>C[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot OH$

benzimidazol durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 120° (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 2043). Man erhält die Ammoniumbase (orangefarbenes Krystallpulver) durch Kochen des Jodids mit verd. Salzsäure und nachfolgendes Neutralisieren mit Ammoniak. Die Carbinolbase (gelbbraune Nadeln) entsteht auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung des Anhydrids

(s. u.) in verd. Natronlauge. — Die Ammoniumbase geht an der Luft in das Anhydrid über. Die Carbinolbase geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in die Ammoniumbase über. — Chlorid $C_{18}H_{19}O_5N_4\cdot Cl$. Nadeln. Wird durch Wasser leicht zersetzt.

Anhydrid $C_{18}H_{18}O_5N_4$. *B.* s. o. — Zersetzt sich oberhalb 300° (Meldola, Kuntzen, *Soc.* **99**, 2043). Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung in verd. Natronlauge erhält man die Carbinolbase (S. 114). Bei der Einw. von alkoh. Salzsäure entsteht das Chlorid (s. o.).

6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2$.

1. 4-Oxy-chinazolin $C_8H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Chinazolon-(4), Syst. No. 3568.

4-Methoxy-chinazolin $C_9H_8ON_2 = N_2C_8H_5\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 386).* Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° 3-Methyl-chinazolon-(4)-jodmethylat-(1) (Syst. No. 3568) (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 686). Beim Erhitzen mit Äthyljodid auf 100° erhält man ein bei 249° (unkorr.) schmelzendes Produkt (Nadeln; unlöslich in kaltem Wasser).

2. 2-Oxymethyl-chinoxalin $C_9H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel.

2-Äthoxymethyl-chinoxalin $C_{11}H_{12}ON_2 = N_2C_8H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von α-Äthoxy-α'-oximino-aceton mit o-Phenylendiamin in verd. Essigsäure (Bradshaw, Stephen, Weizmann, *Soc.* **107**, 812). — Schwach basisch riechende, gelbliche Flüssigkeit. Kp_{760}: 237°; Kp_{18}: 144°. Löslich in Äther, ist mit Wasser mischbar. — Liefert beim Erwärmen mit alkal. Permanganat-Lösung Pyrazin-tricarbonsäure-(2.3.5). — Chloroplatinat $2C_{11}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 250°. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 216°.

3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{10}ON_2$.

1. ***3 (bezw. 5) - Oxymethyl - 5 (bezw. 3) - phenyl - pyrazol*** $C_{10}H_{10}ON_2$ = $\begin{matrix} HC & \!\!-\!\!-\!\!- & C\cdot CH_2\cdot OH \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & = & C\cdot CH_2\cdot OH \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot NH \end{matrix}$.

3 (bezw. 5) - Phenoxymethyl - 5 (bezw. 3) - phenyl - pyrazol $C_{16}H_{14}ON_2$ = $\begin{matrix} HC & \!\!-\!\!-\!\!- & C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & = & C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von α'-Phenoxy-α-benzoyl-aceton mit Hydrazin in verd. Alkohol (v. Walther, *J. pr.* [2] **83**, 172). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 104°. Löslich in konz. Säuren.

3 - Phenoxymethyl - 1.5 - diphenyl - pyrazol $C_{22}H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix} HC & \!\!-\!\!-\!\!- & C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von α'-Phenoxy-α-benzoyl-aceton mit Phenylhydrazin in Alkohol (v. Walther, *J. pr.* [2] **83**, 172). — Tafeln (aus Alkohol). F: 88°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 3-Methyl-1.5-diphenyl-Δ^2-pyrazolin.

2. ***4 (bezw. 5) - Oxy - 2 - benzyl - imidazol*** $C_{10}H_{10}ON_2$ = $\begin{matrix} HO\cdot C - N \\ HC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C\cdot NH \\ HC - N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 2-Benzyl-imidazolon-(4 bezw. 5), Syst. No. 3568.

1 - Benzoyl - 4 (oder 5) - benzoyloxy - 2 - benzyl - imidazol $C_{24}H_{18}O_3N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C & \!\!-\!\!-\!\!- & N \\ HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \\ HC & \!\!-\!\!-\!\!- & N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Benzyl-imidazolon-(4 bezw. 5) mit Benzoylchlorid in Pyridin (Finger, Zeh, *J. pr.* [2] **82**, 55). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°.

4. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{12}ON_2$.

1. ***5 (bezw. 3) - Oxy - 3 (bezw. 5) - methyl - 4 - benzyl - pyrazol*** $C_{11}H_{12}ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot C & \!\!-\!\!-\!\!- & C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot C & = & C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C:N\cdot NH \end{matrix}$.

1-Phenyl-5-methoxy-3-methyl-2.4-dibenzyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{25}H_{26}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{=}C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot O\cdot C{=}N(C_6H_5)\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{25}H_{25}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-2.4-dibenzyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) mit Methyljodid auf 100° (JACOBSON, JOST, *A.* **400**, 212). Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 234°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser unter teilweiser Zersetzung. Liefert beim Erhitzen das Ausgangsmaterial zurück. Liefert bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge eine in verd. Salzsäure und verd. Natronlauge fast unlösliche Verbindung (Nadeln; F: 149°), deren Pikrat bei 176° schmilzt.

1-Phenyl-5-äthoxy-3-methyl-2.4-dibenzyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{26}H_{28}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{=}C\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot O\cdot C{=}N(C_6H_5)\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{26}H_{27}ON_2\cdot I$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-2.4-dibenzyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) mit Äthyljodid auf 120° (JACOBSON, JOST, *A.* **400**, 212). Nicht rein erhalten. Gelbe Krystalle. F: 258—260°. Zersetzt sich bei ca. 275°. Wird durch siedenden Alkohol zersetzt. Liefert beim trocknen Erhitzen sowie beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge das Ausgangsmaterial zurück.

1-β-Naphthyl-5-benzoyloxy-3-methyl-4-benzyl-pyrazol $C_{28}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{=}C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C{=}N(C_{10}H_7)\cdot N$. *B.* Beim Behandeln von 1-β-Naphthyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) mit Benzoylchlorid in heißer verdünnter Natronlauge (v. KONEK, MITTERHAUSER, *B.* **51**, 869). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2. ***4-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazolenin*** $C_{11}H_{12}ON_2$ = $HO\cdot(CH_3)C{-}N{:}C(C_6H_5){\cdot}N{=}C\cdot CH_3$ [$HO\cdot(CH_3)C$—N / $CH_3\cdot C$=N $>C\cdot C_6H_5$]. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von salzsaurem 4.5-Dioxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-Δ^2-imidazolin (S. 148) mit Salzsäure (D: 1,05) im Wasserbad (DIELS, SCHLEICH, *B.* **49**, 1715). — Prismen (aus Methanol). F: 202—203° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser und Benzol, leichter in siedendem Methanol und Alkohol. Leicht löslich in heißen verdünnten Mineralsäuren. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Malonester Formaldehyd ab unter Bildung von 4 (bezw. 5)-Methyl-2-phenyl-imidazol (S. 45). Gibt bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) die Verbindung $C_{11}H_{10}ON_2$ (s. u.). Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur 4-Acetoxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazolenin (s. u.), in der Siedehitze eine Verbindung $C_{22}H_{20}N_4$ (s. u.). Beim Erwärmen mit Phenylisocyanat erhält man den entsprechenden Carbanilsäureester (S. 117). — $C_{11}H_{12}ON_2+HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 167° bis 168° (Zers.).

Verbindung $C_{11}H_{10}ON_2$, vielleicht 5-Methyl-2-phenyl-4-oxymethylen-imidazolenin [$HO\cdot CH{:}C$—N / $CH_3\cdot C$=N $>C\cdot C_6H_5$]. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Phenol bestimmt (D., SCH., *B.* **49**, 1720). — *B.* Bei gelindem Erwärmen von 4-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazolenin mit Salpetersäure (D: 1,4) (D., SCH., *B.* **49**, 1713, 1719). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser), F: 108° (Wasserabspaltung); Plättchen (aus Acetonitril), F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Toluol; löslich in Wasser und Alkalien mit gelber Farbe. — Anilinsalz(?) $C_{11}H_{10}ON_2+C_6H_7N$(?). Gelbe Nadeln (aus Acetonitril). F: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Acetonitril, schwerer in Wasser und Äther. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe, löslich in Mineralsäuren. Geht beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 80° in die Verbindung $C_{17}H_{15}N_3$ (F: 175°) über.

4-Acetoxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazolenin $C_{13}H_{14}O_2N_2$ = [$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot(CH_3)C$—N / $CH_3\cdot C$=N $>C\cdot C_6H_5$]. *B.* Beim Behandeln von 4-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazolenin mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (DIELS, SCHLEICH, *B.* **49**, 1716). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 133°. Löslich in Alkohol und Methyläthylketon. — Gibt beim Erhitzen auf 140—160° eine gelbe, amorphe, hygroskopische Verbindung $C_{11}H_{10}N_2$(?) (F: 160—210°; schwer löslich in Alkohol und Eisessig). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht die Verbindung $C_{22}H_{20}N_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{22}H_{20}N_4$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Phenol bestimmt (D., SCH., *B.* **49**, 1718). — *B.* Beim Kochen von 4-Oxy(oder von 4-Acetoxy)-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazolenin mit Essigsäureanhydrid (D., SCH., *B.* **49**, 1717). — Krystalle mit 2 $C_2H_5\cdot OH$ (aus Alkohol). Schmilzt alkoholhaltig bei 80°, alkoholfrei bei 222°. Fast unlöslich in Wasser.

Carbanilsäureester des 4-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazolenins $C_{18}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot(CH_3)C$—N$\gt$$C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot C$=N. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 4-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazolenin mit Phenylisocyanat (DIELS, SCHLEICH, *B.* **49**, 1716). — Säulen (aus Methanol). F: 227°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther.

5. 6-Oxy-2′-methyl-1′.2′.5′.6′-tetrahydro-[pyridino-3′.4′:2.3-indol], Dihydroharmalol, Tetrahydroharmol $C_{12}H_{14}ON_2$, Formel I.

Dihydroharmalolmethyläther, Tetrahydroharmolmethyläther, Dihydroharmalin, Tetrahydroharmin $C_{13}H_{16}ON_2$, Formel II (R = H) *(S. 392)*. *B.* Bei der Reduktion

I. $HO\cdot C_6H_3$ ⟨ C(CH_2·CH_2) … NH … C·CH(CH_3)·NH ⟩ II. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3$ ⟨ C(CH_2·CH_2) … NH … C·CH(CH_3)·N·R ⟩

von Harmalin mit Natriumamalgam in verd. Salzsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 961). — Nadeln (aus Methanol). F: 198—199° (P., R.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in Aceton bei —10° Harmalin zurück (P., R.). Gibt beim Kochen mit Benzaldehyd Benzal-bis-dihydroharmalin (Syst. No. 4082) (O. FISCHER, *B.* **47**, 106). — Physiologische Wirkung auf Frösche und Kaninchen: FLURY, *Ar. Pth.* **64**, 108, 113.

N(Py)-Methyl-dihydroharmalin, N(Py)-Methyl-tetrahydroharmin $C_{14}H_{18}ON_2$, Formel II (R = CH_3). *B.* Bei Einw. von Dimethylsulfat auf eine Suspension von Tetrahydroharmin in Benzol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 961). Beim Kochen von Harmalin-Py-chlormethylat mit Natrium und Amylalkohol (O. FISCHER, *B.* **47**, 103). Bei der Reduktion von Harmalin-Py-chlormethylat oder dem entsprechenden methylschwefelsauren Salz mit Natriumamalgam in verd. Salzsäure bezw. Schwefelsäure (P., R., *Soc.* **115**, 953). — Prismen (aus Methanol), benzolhaltige Blättchen (aus Benzol). F: 173—174° (F.), 176° (P., R.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit grüner Fluorescenz (F.). — Gibt beim Behandeln mit Permanganat in Aceton bei —10° 1′-Methyl-6-methoxy-2′-oxo-1′.2′.5′.6′-tetrahydro-[pyridino-3′.4′:2.3-indol] $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3$—C·$CH_2\cdot CH_2$ / NH——C·CO·N·CH_3 (Syst. No. 3635) (P., R.). — $C_{14}H_{18}ON_2$ + HCl. Schuppen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 142—146° (F.).

N(Py)-Methyl-dihydroharmalin-hydroxymethylat, N(Py)-Methyl-tetrahydroharmin-hydroxymethylat $C_{15}H_{22}O_2N_2$, Formel III. *B.* Das Jodid erhält man beim Erwärmen von Dihydroharmalin mit Methyljodid

III. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3$ ⟨ C(CH_2·CH_2) … NH … C·CH(CH_3)·$N(CH_3)_2\cdot OH$ ⟩

in Methanol (O. FISCHER, *B.* **47**, 104). Das Methylsulfat entsteht beim Umsetzen von N(Py)-Methyl-dihydroharmalin mit Dimethylsulfat in Benzol (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 954). — Beim Kochen des Jodids oder des Methylsulfats mit methylalkoholischer Kalilauge bildet sich 6-Methoxy-2-[α-methoxy-äthyl]-3-[β-dimethylamino-äthyl]-indol(?) (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 656) (F.; P., R.); analog verhält sich das Methylsulfat gegen alkoh. Kalilauge (P., R.). — Jodid $C_{15}H_{21}ON_2\cdot I$. Krystalle (aus Methanol). F: 203° (F.). — Methylsulfat $C_{15}H_{21}ON_2\cdot O\cdot SO_3\cdot CH_3$. Prismen (aus Methanol). Monoklin (PORTER, *Soc.* **115**, 954). F: ca. 188° (PE., R.). Leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung schmeckt bitter (PE., R.).

6. 5-Oxy-4.5-dimethyl-2-styryl-Δ^3-imidazolin $C_{13}H_{16}ON_2$ = $CH_3\cdot C$=N / $HO\cdot(CH_3)C\cdot NH$ $\gt$ $CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$.

1.5-Dioxy-4.5-dimethyl-2-styryl-Δ^3-imidazolin $C_{13}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C$=N / $HO\cdot(CH_3)C\cdot N(OH)$ $\gt$ $CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Umsetzen von Diacetylmonoxim mit Zimtaldehyd und 25%igem Ammoniak in Alkohol (DIELS, *B.* **51**, 972). — Gelbliche Prismen (aus verd. Methanol). F: 138—139° (Zers.). Kaum löslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Methanol und Alkohol, schwer in Aceton. Leicht löslich in verd. Alkalien. Gibt mit Mineralsäuren äußerst schwer lösliche Salze.

7. **[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(4)]-carbinol, Hexahydrocinchonin und Hexahydrocinchonidin** $C_{19}H_{28}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_2H_5 \cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N—CH \cdot CH(OH) \cdot HC$ / NH / $CH_2 \cdot CH_2$

a) Bei 241° schmelzende Form, Hexahydrocinchonin. *B.* Beim Hydrieren von Cinchonin (S. 132) bei 50° unter Druck in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Platin (SKITA, BRUNNER, *B.* **49**, 1604). Entsteht analog bei der Hydrierung von Dihydrochinidin (Syst. No. 3537) (SK., B., *B.* **49**, 1605). — Nadeln (aus Benzol). F: 241° (korr.). Unlöslich in Äther, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln in der Kälte, leichter in der Wärme. $[\alpha]_D^{20}$: +170,2° (Alkohol; c = 2,5). — Hydrochlorid. F: 308° (korr.).

b) Bei 206° schmelzende Form, Hexahydrocinchonidin. *B.* Beim Hydrieren von Dihydrocinchonidin (S. 127) oder von Dihydrochinin (S. 152) unter Druck mit 6 Atomen Wasserstoff in Essigsäure bei 53° bezw. 45° bei Gegenwart von kolloidalem Platin (SKITA, BRUNNER, *B.* **49**, 1602, 1604). — Blättchen (aus Benzol). F: 206° (korr.). Fast unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{17}$: —81° (Alkohol; c = 6). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 281—282° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_8ON_2$.

1. *4-[4-Oxy-phenyl]-pyridazin* $C_{10}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Methyläther (s. u.) entsteht bei der Destillation von 5-[4-Methoxy-phenyl]-pyridazin-carbonsäure-(4) mit Natronkalk unter vermindertem Druck; man verseift ihn durch Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (STOERMER, GAUS, *B.* **45**, 3110). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242°. Sehr schwer löslich in Benzol und Äther, leichter in Alkohol. Löslich in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe.

$C_6H_4 \cdot OH$ / N / N

4-[4-Methoxy-phenyl]-pyridazin $C_{11}H_{10}ON_2 = N_2C_4H_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Ligroin). F: 85° (STOERMER, GAUS, *B.* **45**, 3110). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. Löslich in Mineralsäuren mit gelber Farbe.

2. *2-Oxy-4-phenyl-pyrimidin* $C_{10}H_8ON_2$, Formel I.

I. C_6H_5 / N / N / ·OH II. C_6H_5 / N / Cl· / N / ·S·C_2H_5

6-Chlor-2-äthylmercapto-4-phenyl-pyrimidin $C_{12}H_{11}N_2ClS$, Formel II. Beim Erhitzen von 6-Oxy-2-äthylmercapto-4-phenyl-pyrimidin mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **37**, 381). — $Kp_{26,5}$: 232°. — Geht bei der Hydrolyse mit Salzsäure in 4-Phenyl-uracil über. Liefert beim Erwärmen mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 130—135° 6-Amino-2-äthylmercapto-4-phenyl-pyrimidin (Syst. No. 3635).

3. *2-[4-Oxy-phenyl]-pyrazin* $C_{10}H_8ON_2$, Formel III.

5.6-Dichlor-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin $C_{11}H_8ON_2Cl_2$, Formel IV. *B.* Aus α-Amino-4-methoxy-phenylessigsäurenitril und Chloral in Äther (MINOVICI, BENȚE, *C.* **1916** I, 476). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 144°.

III. N / N / ·$C_6H_4 \cdot OH$ IV. Cl· / Cl· / N / N / ·$C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ V. Br· / Br· / N / N / ·$C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$

5.6-Dibrom-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin $C_{11}H_8ON_2Br_2$, Formel V. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung bei Anwendung von Bromal (MINOVICI, BENȚE, *C.* **1916** I, 476). — F: 160°.

2. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}ON_2$.

1. *4-Oxy-5-benzyl-pyrimidin* $C_{11}H_{10}ON_2$, Formel VI.

VI. OH / $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot$ / N / N VII. $O \cdot CH_3$ / $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot$ / N / Cl· / N / ·Cl

2.6-Dichlor-4-methoxy-5-benzyl-pyrimidin $C_{12}H_{10}ON_2Cl_2$, Formel VII. *B.* Beim Umsetzen von 2.4.6-Trichlor-5-benzyl-pyrimidin mit 1 Mol Natriummethylat in Methanol (KAST, *B.* **45**, 3126). — Prismen (aus Alkohol). F: 74°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform,

Ligroin, Benzol, Äther und Aceton, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Liefert bei Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure 2 (oder 6)-Jod-5-benzyl-pyrimidon-(4). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° entsteht 6-Chlor-4-methoxy-5-benzyl-pyrimidon-(2)-imid (Syst. No. 3635).

2. ***2-Oxy-4-methyl-6-phenyl-pyrimidin*** $C_{11}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Methyl-6-phenyl-pyrimidon-(2), Syst. No. 3569.

2-Carboxymethylmercapto-4-methyl-6-phenyl-pyrimidin, [4-Methyl-6-phenyl-pyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure $C_{13}H_{12}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Methyl-6-phenyl-thiopyrimidon-(2) (Syst. No. 3569) mit Chloressigsäure in Wasser (v. MERKATZ, *B.* **52**, 879). — Krystalle (aus Wasser). F: 85°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 4-Methyl-6-phenyl-pyrimidon-(2) (Syst. No. 3569).

3. **6-Oxy-2'-methyl-5'.6'-dihydro-[pyridino-3'.4':2.3-indol] bezw. 6-Oxy-2'-methylen-1'.2'.5'6'-tetrahydro-[pyridino-3'.4':2.3-indol]** $C_{12}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II, **Harmalol, Dihydroharmol.**

Harmalolmethyläther, Harmalin, Dihydroharmin $C_{13}H_{14}ON_2$, Formel III bezw. IV *(S. 396)*. Gibt mit 1 Mol Brom in Essigsäure Bromharmalin-hydrobromid (S. 121) (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 216; *A. ch.* [10] **7** [1927], 161). Liefert beim Schütteln mit Salpetersäure (D: 1,15) bei gewöhnlicher Temperatur Nitroharmalin (Hauptprodukt), Nitroapoharmin-monocarbonsäure (Syst. No. 3646) und 3-Nitro-anissäure (O. FISCHER, BOESLER, *B.* **45**, 1933). Einw. von konz. Schwefelsäure führt zu Harmalin-N(Py oder Pl)(?)-sulfonsäure (S. 120) (F., B., *B.* **45**, 1932; H., *C. r.* **154**, 705; *A. ch.* [10] **7**, 183). Beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol bildet sich eine Verbindung $C_{13}H_{17}O_2N_3$ (s. u.) (O. FISCHER, *B.* **47**, 105). Beim Kochen mit Methyljodid in Methanol erhält man neben Harmalin-Py-jodmethylat geringe Mengen N(Py)-Methyl-harmalin-jodmethylat (F., *B.* **47**, 102, 104). Beim Kochen mit Benzaldehyd in Methanol entsteht Benzaldiharmalin (Syst. No. 4082) (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1786). Harmalin gibt mit Benzoldiazoniumchlorid Bis-benzolazo-harmalin (s. u.) (F., B., *B.* **45**, 1931; vgl. P., R., *Soc.* **115**, 962). — Physiologische Wirkung: FLURY, *Ar. Pth.* **64**, 105.

Verbindung $C_{13}H_{17}O_2N_3$. *B.* Beim Kochen von Harmalin mit Hydroxylamin in Alkohol (O. FISCHER, *B.* **47**, 105). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Mineralsäuren. — Gibt ein sehr unbeständiges Nitrosamin (F., *B.* **47**, 102 Anm. 1).

Bis-benzolazo-harmalin $C_{25}H_{22}ON_6 = C_{13}H_{12}ON_2(N:N\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Harmalin mit Benzoldiazoniumchlorid in verd. Essigsäure bei Gegenwart von Pyridin und Natriumacetat (O. FISCHER, BOESLER, *B.* **45**, 1931). — Carminrote Nadeln (aus Benzol + Methanol). Zersetzt sich bei ca. 180°. Verpufft bei schnellem Erhitzen.

Bis-[4-chlor-benzolazo]-harmalin $C_{25}H_{20}ON_6Cl_2 = C_{13}H_{12}ON_2(N:N\cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (F., B.). — Rote Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 185°.

Bis-[4-brom-benzolazo]-harmalin $C_{25}H_{20}ON_6Br_2 = C_{13}H_{12}ON_2(N:N\cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (F., B., *B.* **45**, 1932). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 200—203°.

Bis-p-toluolazo-harmalin $C_{27}H_{26}ON_6 = C_{13}H_{12}ON_2(N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (F., B., *B.* **45**, 1930). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 182—183° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, schwerer in Ligroin und Petroläther. — Färbt Wolle und Seide gelbrot. — Hydrochlorid. Graphitglänzende Prismen (aus Alkohol).

N(Py)-Methyl-harmalin $C_{14}H_{16}ON_2$, Formel I *(S. 397)*. *B.* Das Methylsulfat (s. u.) entsteht bei Einw. von Dimethylsulfat auf Harmalin, zweckmäßig bei Gegenwart von Benzol als Verdünnungsmittel; man behandelt es mit verd. Natronlauge und kocht den entstandenen

I. $CH_3 \cdot O \cdot$ [C—CH_2—CH_2; NH—C—C—N·CH_3; CH_2] II. $CH_3 \cdot O \cdot$ [C—CH_2—CH_2; NH—C—C=N<CH_3, Ac; CH_3]

orangeroten Niederschlag mit Wasser (Perkin, Robinson, *Soc.* **115**, 951). — Ist in unreinem Zustand unbeständig; verharzt bei Einw. von alkoholischen Alkalien (O. Fischer, *B.* **47**, 102). Das Methylsulfat gibt beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in Aceton bei —10° 1′-Methyl-6-methoxy-2′-oxo-1′.2′.5′.6′-tetrahydro-[pyridino-3′.4′:2.3-indol] $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3$—C·$CH_2$·$CH_2$ / NH——C·CO·N·CH_3 (Syst. No. 3635) (P., R., *Soc.* **115**, 959). Beim Kochen des Chlorids mit Natrium und Amylalkohol (F.) sowie beim Behandeln des Chlorids oder Methylsulfats mit Natriumamalgam in verd. Salzsäure bezw. Schwefelsäure (P., R.) bildet sich N(Py)-Methyl-dihydroharmalin (S. 117). Beim Erhitzen des Chlorids mit konz. Schwefelsäure erhält man das Anhydrid der Harmalin-Py-hydroxymethylat-N(Pl)-sulfonsäure(?) (S. 121) (P., R.).

Salze $C_{14}H_{17}ON_2 \cdot Ac$, Formel II. — Chlorid, Harmalin-Py-chlormethylat $C_{14}H_{17}ON_2 \cdot Cl + 4H_2O$. *B.* Beim Behandeln des Jodids in siedender wäßriger Lösung mit Silberchlorid (F.; P., R.). Gelbe Prismen (aus Wasser). Beginnt bei 260° sich zu zersetzen; F: ca. 278° (heftige Zers.) (P., R.), 265° (Zers.) (F.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Eisessig, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aceton (P., R.). Die wäßr. Lösung wird durch Ammoniak nicht verändert; auf Zusatz von Natronlauge entsteht eine orangerote Fällung, die beim Kochen mit Wasser N(Py)-Methyl-harmalin liefert (P., R.). — Jodid, Harmalin-Py-jodmethylat $C_{14}H_{17}ON_2 \cdot I$ *(S. 397)*. *B.* Beim Behandeln des Methylsulfats in siedender wäßriger Lösung mit Kaliumjodid (P., R.). — Nitrat $C_{14}H_{17}ON_2 \cdot NO_3$. Bläulichschimmernde gelbe Prismen oder Tafeln. Zersetzt sich oberhalb 230° (F., *B.* **47**, 103). — Chloroaurat $C_{14}H_{17}ON_2$ Cl + $AuCl_3$. Violettstichige rotgelbe Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 153° (F.). Wird durch siedendes Wasser zersetzt (F.). — Chloroplatinat $2C_{14}H_{17}ON_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 220° (F.). — Methylsulfat $C_{14}H_{17}ON_2 \cdot O \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* s. o. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 170—172° (P., R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., R.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 216° (F.).

N(Py)-Methyl-harmalin-hydroxymethylat $C_{15}H_{20}O_2N_2$, Formel III oder IV (?). — Jodid $C_{15}H_{19}ON_2 \cdot I$. *B.* In geringer Menge neben Harmalin-Py-jodmethylat beim Kochen

III. $CH_3 \cdot O \cdot$ [C—CH_2—CH_2; NH—C—C—N(CH_3)$_2$·OH (?); CH_2] IV. $CH_3 \cdot O \cdot$ [C—CH_2—CH_2; N—C—C=N<CH_3, OH (?); CH_3 CH_3]

von Harmalin mit Methyljodid in Methanol (O. Fischer, *B.* **47**, 102, 104). Gelbe Krystalle mit $^1/_2$ H_2O. F: 220°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol. Spaltet beim Behandeln mit Kalilauge Trimethylamin ab.

Harmalin-N(Py oder Pl) (?)-sulfonsäure $C_{13}H_{14}O_4N_2S$, Formel V oder VI bezw. VII. Zur Konstitution vgl. Hasenfratz, *A. ch.* [10] **7** [1927], 183; vgl. dagegen auch Kermack, Perkin, Robinson, *Soc.* **121** [1922], 1896. — *B.* Aus Harmalin bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure (H., *C. r.* **154**, 705; *A. ch.* [10] **7**, 183) oder von 80—90%iger

V. $CH_3 \cdot O \cdot$ [C—CH_2—CH_2; NH—C—C—N·SO_3H (?); CH_2]

VI. $CH_3 \cdot O \cdot$ [C—CH_2—CH_2; N—C—C—NH (?); HO_3S CH_2] VII. $CH_3 \cdot O \cdot$ [C—CH_2—CH_2; N—C—C=N (?); HO_3S CH_3]

Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, langsam im Dunkeln, rasch im Sonnenlicht (O. Fischer, Boesler, *B.* **45**, 1932). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser mit blauer Fluorescenz (H.). Leicht löslich in Alkalien mit gelber, in Ammoniak mit bräunlichgelber Farbe (F., B.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure salzsaures Harmalin (H.).

Anhydrid der Harmalin-Py-hydroxymethylat-N(Pl)-sulfonsäure(?) $C_{14}H_{16}O_4N_2S$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen von Harmalin-Py-chlormethylat mit konz. Schwefelsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 943, 953). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Bleibt bis 300° fast unzersetzt. Fast unlöslich in siedendem Eisessig, unlöslich in kalter Natriumcarbonat-Lösung, löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe.

Bromharmalin $C_{13}H_{13}ON_2Br$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Behandeln von Harmalin mit 1 Mol Brom in Essigsäure (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 216; *A. ch.* [10] **7** [1927], 161). — Nadeln. F: 195°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol. — $C_{13}H_{13}ON_2Br + HCl + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Löslich in Wasser, schwer löslich in verd. Salzsäure. — $C_{13}H_{13}ON_2Br + HBr$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, fast unlöslich in Eisessig und in verd. Salzsäure. — $2C_{13}H_{13}ON_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Nitroharmalin $C_{13}H_{13}O_3N_3$, Formel II bezw. III (*S. 397*). *B.* Neben anderen Produkten beim Schütteln von Harmalin mit Salpetersäure (D: 1,15) bei gewöhnlicher Temperatur (O. FISCHER, BOESLER, *B.* **45**, 1933). — Orangefarbene Prismen (aus Benzol + Methanol). Zersetzt sich bei ca. 122°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Nitroharmin.

Acetylverbindung $C_{15}H_{15}O_4N_3 = C_{13}H_{12}O_3N_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Nitroharmalin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (O. FISCHER, BOESLER, *B.* **45**, 1934). — Goldgelbe Blättchen (aus Methanol). F: 181° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

4. 1-Oxy-5′.5′-dimethyl-4′.5′-dihydro-[pyrrolo-3′.2′:3.4-isochinolin] bezw. 1-Oxo-5′.5′-dimethyl-1.2.4′.5′-tetrahydro-[pyrrolo-3′.2′:3.4-isochinolin] $C_{13}H_{14}ON_2$, Formel IV bezw. V, „Dihydrogyrilon".

B. Beim Kochen von „Chlorgyrilon" (Syst. No. 3570) mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (GABRIEL, *B.* **44**, 88). — Gelbe Nadeln mit $1H_2O$. Sintert von ca. 180° an, schmilzt größtenteils bei 190—198° und ist bei 210° völlig geschmolzen. Destilliert unzersetzt unter vermindertem Druck. — Reduziert Silbernitrat-Lösung und FEHLINGsche Lösung. Liefert beim Behandeln mit Bromwasser Gyrilon (S. 267). — $C_{13}H_{14}ON_2 + HCl$. Hygroskopische Blätter. — Hydrojodid. Citronengelbe Nadeln.

5. 3-Oxy-4′.5′.4″.5″-tetramethyl-[dipyrrolo-2′.3′:1.2; 2″.3″:4.5-benzol] bezw. 3-Oxo-4′.5′.4″.5″-tetramethyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2′.3′:1.2; 2″.3″:4.5-benzol] $C_{14}H_{16}ON_2$, Formel VI bezw. VII (R = H).

a) Oxy-Form, „Tetramethylpyrranthranol". *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 3.6-Dioxo-4′.5′.4″.5″-tetramethyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol] (Syst. No. 3593) mit Zinkstaub und Eisessig (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 18). — Bräunliche Stäbchen (aus Alkohol). Wird bei 300—330° dunkel; F: ca. 358° (Zers. und teilweise Sublimation) (P., W., B., *A.* **407**, 19, 25). Löslich in Eisessig. Die alkoh. Lösung fluoresciert schwach. — Wird in alkoh. Lösung durch Eisenchlorid und wenig Schwefelsäure unter vorübergehender Rotfärbung zu 3.6-Dioxo-4′.5′.4″.5″-tetramethyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol] (Syst. No. 3593) oxydiert. Liefert mit Jodwasserstoffsäure die Verbindung $C_{14}H_{17}ON_2I$ (S. 122). Gibt in alkoh. Lösung mit Schwefelsäure gelbe Nadeln, die bald mißfarbig werden.

Verbindung $C_{14}H_{17}ON_2I$. *B.* Beim Behandeln von „Tetramethylpyrranthranol" (S. 121) mit Jodwasserstoffsäure (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 25). Bei kurzem Erwärmen von 3.6-Dioxo-4′.5′.4″.5″-tetramethyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol] (Syst. No. 3593) mit Jodwasserstoff-Eisessig (P., W., B., *A.* **407**, 23). — Gelbe Nädelchen. F: 255°. Verändert sich in feuchtem Zustand und in Lösung rasch. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Essigester mit gelblicher Farbe. — Beim Erwärmen mit Kupferpulver und Alkohol entsteht eine blau fluorescierende Lösung, aus der sich beim Eindampfen „Tetramethylpyrranthranol" abscheidet. Liefert beim Behandeln mit Pyridin „Tetramethylpyrranthron" (s. u.) und einen unbeständigen, in Pyridin mit blauer Farbe löslichen Farbstoff (rosaviolett glänzende Krystalle).

b) Oxo-Form, „Tetramethylpyrranthron". *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{14}H_{17}ON_2I$ (s. o.) mit Pyridin (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 26). Bei längerem Kochen von 3.6-Dioxo-4′.5′.4″.5″-tetramethyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol] (Syst. No. 3593) mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,97) und Eisessig (P., W., B., *A.* **407**, 20, 22). — Bräunliche Prismen. F: 358° (Zers.), bei raschem Erhitzen 340° (Zers.). Sublimiert bei 340—350° in Tafeln. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Die Lösung in Eisessig wird beim Erwärmen dunkel. — Wird beim Kochen mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure zu 3.6-Dioxo-4′.5′.4″.5″-tetramethyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol] oxydiert.

3-Oxy-1′.4′.5′.1″.4″.5″-hexamethyl-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol] bezw. **3-Oxo-1′.4′.5′.1″.4″.5″-hexamethyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol]** $C_{16}H_{20}ON_2$, Formel VI bezw. VII (S. 121) (R = CH_3), „Hexamethylpyrranthranol". *B.* Beim Erwärmen von 3.6-Dioxo-1′.4′.5′.1″.4″.5″-hexamethyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol] (Syst. No. 3593) mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 29). — Blättchen (aus Alkohol oder Essigester). F: 274° (bei schnellem Erhitzen). Sehr schwer löslich in Äther. Die alkoh. Lösung fluoresciert schwach und wird auf Zusatz von Schwefelsäure intensiv gelb; Zufügen von Eisenchlorid zu der gelben Lösung bewirkt eine vorübergehende violettrote Färbung.

6. 3-Oxy-5′.5″-dimethyl-4′.4″-diäthyl-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol] bezw. 3-Oxo-5′.5″-dimethyl-4′.4″-diäthyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol] $C_{16}H_{20}ON_2$, Formel I bezw. II (R = H).

I. $CH_3\cdot C$—NR—(Benzolring mit OH)—$C\cdot C_2H_5$; $C_2H_5\cdot C$ … NR … $C\cdot CH_3$

II. $CH_3\cdot C$—NR—CO—$C\cdot C_2H_5$; $C_2H_5\cdot C$ … CH_2 … NR … $C\cdot CH_3$

B. Beim Kochen von 3.6-Dioxo-5′.5″-dimethyl-4′.4″-diäthyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol] (Syst. No. 3593) mit Zinkstaub und Eisessig (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 40). — Säulen und Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 305—310°. Ziemlich schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von verd. Schwefelsäure gelb; beim Zufügen von Eisenchlorid zu der gelben Lösung entsteht eine unbeständige purpurrote Färbung.

3-Oxy-1′.5′.1″.5″-tetramethyl-4′.4″-diäthyl-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol] bezw. **3-Oxo-1′.5′.1″.5″-tetramethyl-4′.4″-diäthyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol]** $C_{18}H_{24}ON_2$, Formel I bezw. II (R = CH_3). *B.* Beim Kochen von 3.6-Dioxo-1′.5′.1″.5″-tetramethyl-4′.4″-diäthyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol] (Syst. No. 3593) mit Zinkstaub und Eisessig (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 42). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 194—200°. — Verhält sich gegen Schwefelsäure und Eisenchlorid wie die vorangehende Verbindung.

7. γ-Oxy-α-[3-äthyl-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-pentan $C_{21}H_{30}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot CH_2\cdot HC$—CH—CH_2; CH_2; CH_2; H_2C—NH $CH_2\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot$ (Chinolyl, N)

γ-Oxy-α-[3-(α.β-dibrom-äthyl)-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-pentan, Dibromid des Äthylcinchotoxols $C_{21}H_{28}ON_2Br_2 = NC_5H_9(CHBr\cdot CH_2Br)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Behandeln von Äthylcinchotoxol (S. 127) mit 1 Mol Brom in Chloroform (COMANDUCCI, *C.* **1910** I, 1886). — Rötlich. Sintert bei 150°; F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_8ON_2$.

1. *7′-Oxy-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]* $C_{11}H_8ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erhitzen von 7′-Methoxy-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170—180° (O. Fischer, Hammerschmidt, *J. pr.* [2] **94**, 32). — Nadeln (aus Äther). F: 274°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin, löslich in Eisessig. Leicht löslich in Alkalien, löslich in konz. Schwefelsäure. — $C_{11}H_8ON_2+HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser. — Nitrat. Schwer löslich in verd. Salpetersäure.

7′-Methoxy-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{12}H_{10}ON_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_5{<}{}^{N}_{NH}{>}CH$. *B.* Beim Erwärmen von 8-Nitroso-7-methylamino-2-methoxy-naphthalin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 635) mit Eisessig und Zinkchlorid auf dem Wasserbad (O. Fischer, Hammerschmidt, *J. pr.* [2] **94**, 31). — Krystalle (aus Äther oder Wasser). F: 224°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Ligroin und kaltem Wasser. Löslich in Säuren. — $C_{12}H_{10}ON_2+HCl$. Nadeln (aus konz. Salzsäure). F: 255°. Leicht löslich in Wasser. — Chloroaurat. Hellgelbe Krystalle. F: 211°. — Chloroplatinat. Rotgelbe Krystalle. F: 270° (Zers.). — Pikrat $C_{12}H_{10}ON_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 238°.

2. *6-Oxy-[pyridino-3′.4′:2.3-indol], Oxynorharman, Norharmol* $C_{11}H_8ON_2$, Formel III.

Norharmolmethyläther, Norharmin $C_{12}H_{10}ON_2$, Formel IV bezw. V (R = H). Zur Konstitution vgl. Perkin, Robinson, *Soc.* **115**, 937. — *B.* Beim Erhitzen von Norharmincarbonsäure (Syst. No. 3690) in Glycerin bis auf 200° (P., R., *Soc.* **101**, 1785). — Nadeln (aus Benzol). F: 218°. Sublimiert fast unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol. — Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan schwach bräunlich violett. Die gelblichen Salze fluorescieren in Lösung intensiv blau.

N(Py)-Methyl-norharmin $C_{13}H_{12}ON_2$, Formel V ($R = CH_3$). *B.* Beim Behandeln von Norharmin mit Dimethylsulfat in heißem Benzol und Zerlegen des entstandenen Methylsulfats mit Natronlauge (Perkin, Robinson, *Soc.* **115**, 951). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 195—196°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, löslich in siedendem Wasser. Die Lösungen in verd. Säuren fluorescieren blau. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün.

2. 6-Oxy-2′-methyl-[pyridino-3′.4′:2.3-indol], Oxyharman, Harmol

$C_{12}H_{10}ON_2$, Formel VI *(S. 400)*. *B.* Beim Kochen von Harmin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (Perkin, Robinson, *Soc.* **115**, 971). — Gibt bei der Zinkstaub-Destillation Harman (S. 55).

Harmolmethyläther, Harmin $C_{13}H_{12}ON_2$, Formel VII bezw. VIII *(S. 400)*. Liefert beim Behandeln mit Brom in Essigsäure die Hydrobromide des Bromharmins und des Isobromharmins (S. 124) (Hasenfratz, *C. r.* **154**, 216; *A. ch.* [10] 7 [1927], 160, 165). Beim Kochen mit Benzaldehyd entsteht 6-Methoxy-2′-styryl-[pyridino-3′.4′:2.3-indol] (Benzalharmin, S. 142) (P., R., *Soc.* **101**, 1782; O. Fischer, *B.* **47**, 105). — Physiologische Wirkung: Flury, *Ar. Pth.* **64**, 105.

N(Py)-Methyl-harmin $C_{14}H_{14}ON_2$, Formel I (S. 124) *(S. 400)*. *B.* Aus Harmin-Py-chlormethylat oder -methylsulfat beim Behandeln mit kalter verd. Natronlauge (Perkin, Robinson, *Soc.* **115**, 948). — Gelbliche Nadeln mit ca. 3 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 209°. Gibt über konz. Schwefelsäure 2 H_2O sehr schnell, das dritte Mol H_2O schwerer ab. —

Liefert beim Behandeln mit verd. Salzsäure Harmin-Py-chlormethylat (s. u.), mit Dimethylsulfat das Methylsulfat des N(Pl)-Methyl-harmin-Py-hydroxymethylats (s. u.).

I. II. III.

Salze $C_{14}H_{15}ON_2 \cdot Ac$, Formel II *(S. 401)*. Chlorid, Harmin-Py-chlormethylat $C_{14}H_{15}ON_2 \cdot Cl$. *B.* Beim Behandeln von N(Py)-Methyl-harmin mit verd. Salzsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 948). Beim Erhitzen des Jodids mit Silberchlorid in Wasser (P., R., *Soc.* **115**, 947). Schwach gelbliche, grün fluorescierende Nadeln mit ca. 4 H_2O (aus Wasser), farblose Nadeln (aus Methanol). F: ca. 305° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Methanol. Die wäßr. Lösung fluoresciert blau. — Methylsulfat $C_{14}H_{15}ON_2 \cdot O \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Harmin mit Dimethylsulfat ohne Verdünnungsmittel oder besser in Benzol auf dem Wasserbad (P., R., *Soc.* **115**, 946). Krystalle (aus Methanol), Nadeln mit ca. 2H_2O (aus Wasser). F: ca. 220°. Leicht löslich in Wasser und Methanol in der Wärme. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht das Anhydrid der Harmin-Py-hydroxymethylat-N(Pl)-sulfonsäure (?) (s. u.).

N(Pl)-Methyl-harmin-Py-hydroxymethylat $C_{15}H_{18}O_2N_2$, Formel III *(S. 401)*. *B.* Das Methylsulfat entsteht beim Behandeln von N(Py)-Methyl-harmin mit Dimethylsulfat, am besten in Benzol (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 949). — Chlorid $C_{15}H_{17}ON_2 \cdot Cl$. *B.* Bei längerem Kochen des Methylsulfats mit Kalilauge und Auflösen des Reaktionsprodukts in siedender verdünnter Salzsäure (P., R.). Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 280—285° (Zers.). Die wäßr. Lösung fluoresciert blau und wird auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge gelb. Beim Kochen in stark alkalischer Lösung scheiden sich gelbliche Krystalle ab, die sich in verd. Salzsäure unter Rückbildung des Chlorids lösen. — Methylsulfat $C_{15}H_{17}ON_2 \cdot O \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol oder Wasser). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Methanol; die Lösungen fluorescieren blau. Die essigsaure Lösung zeigt auf Zusatz von konz. Schwefelsäure vorübergehend gelbe Färbung und grüne Fluorescenz; Zusatz eines Tropfens verd. Salpetersäure bewirkt eine rötlichviolette Färbung. Beim Erwärmen der Lösung in konz. Schwefelsäure tritt eine violette Fluorescenz auf.

Anhydrid der Harmin-Py-hydroxymethylat-N(Pl)-sulfonsäure (?) $C_{14}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N(Py)-Methyl-harmin beim Behandeln mit wenig Schwefelsäure in Acetanhydrid oder aus seinem Methylsulfat beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 943, 950). — Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in siedender verdünnter Salzsäure, leicht in Natronlauge mit gelber Farbe, löslich in konz. Schwefelsäure mit bläulichvioletter Fluorescenz. — Gibt bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure N(Py)-Methyl-harmin, beim Kochen mit Glycerin Harmin.

Bromharmin $C_{13}H_{11}ON_2Br$. *B.* Das Hydrobromid entsteht im Gemisch mit dem Hydrobromid des Isobromharmins (s. u.) beim Behandeln von Harmin mit Brom in Essigsäure; Trennung der Salze auf Grund der geringen Löslichkeit des Isobromharmin-hydrobromids in Wasser von 50° (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 216; *A. ch.* [10] **7** [1927], 165). — Prismen. F: 275° (H.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Löst sich in heißer stark verdünnter Salzsäure; beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einer gelatinösen Masse. — $C_{13}H_{11}ON_2Br + HCl$. Nadeln (H.). — $C_{13}H_{11}ON_2Br + HBr$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Löslich in warmem Wasser (H.). — $2C_{13}H_{11}ON_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (H.).

Isobromharmin $C_{13}H_{11}ON_2Br$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 203° (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 216; *A. ch.* [10] **7** [1927], 170). — Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol. — $C_{13}H_{11}ON_2Br + HCl + 2H_2O$. Nadeln. Gibt im Vakuum in der Kälte 1H_2O ab, wird bei 125° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. — $C_{13}H_{11}ON_2Br + HBr + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in siedendem Wasser. — $2C_{13}H_{11}ON_2Br + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Krystalle.

Dibromharmin $C_{13}H_{10}ON_2Br_2$ *(S. 401)*. Nadeln. F: 209° (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 217; *A. ch.* [10] **7** [1927], 174). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol (H., *A. ch.* [10] **7**, 174). — $C_{13}H_{10}ON_2Br_2 + HBr$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme (H., *A. ch.* [10] **7**, 173; vgl. *C. r.* **154**, 217).

Nitroharmin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_{13}H_{11}ON_2 \cdot NO_2$ *(S. 401)*. *B.* Aus Nitroharmalin beim Kochen mit verd. Salpetersäure oder besser beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat in verdünnter schwefelsaurer Lösung (O. Fischer, Boesler, *B.* 45, 1934). — F: 204—206°.

3. Lactim des 4-Amino-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-pyrrolenins, „Gyrilon" $C_{13}H_{12}ON_2$,

Formel I, ist desmotrop mit dem Lactam des 4-Amino-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-pyrrolenins, Formel II, S. 267.

4. 2-Oxy-4.5-diphenyl-imidazolidin $C_{15}H_{16}ON_2 = \frac{C_6H_5 \cdot HC \cdot NH}{C_6H_5 \cdot HC \cdot NH} > CH \cdot OH$.

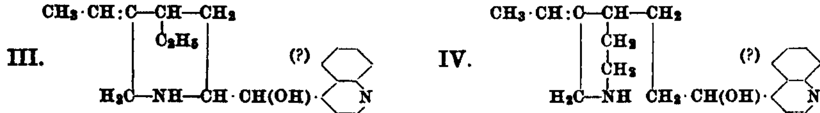
1-Brom-2-oxy-4.5-diphenyl-imidazolidin $C_{15}H_{15}ON_2Br = \frac{C_6H_5 \cdot HC \cdot NH}{C_6H_5 \cdot HC \cdot NBr} > CH \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 2-Oxy-4.5-diphenyl-Δ^3-imidazolin (S. 130) mit Bromwasserstoff in siedendem Chloroform (Biltz, *A.* **391**, 189). — Nadeln (aus Chloroform + Benzol). — Liefert bei Einw. von Wasser oder Alkohol das Ausgangsmaterial zurück.

1.5-Dibrom-2-oxy-4.5-diphenyl-imidazolidin $C_{15}H_{14}ON_2Br_2 = \frac{C_6H_5 \cdot HC—NH}{C_6H_5 \cdot BrC \cdot NBr} > CH \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 2-Oxy-4.5-diphenyl-Δ^3-imidazolin (S. 130) mit Brom in Chloroform (Biltz, *A.* **391**, 187). — Orangegelbe Tafeln. Ziemlich leicht löslich in warmem Chloroform, sehr schwer in Ligroin. — Verliert bei vorsichtigem Erhitzen Brom. Gibt bei Einw. von Wasser oder Alkohol 2-Oxy-4.5-diphenyl-Δ^3-imidazolin und 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2).

5. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{24}ON_2$.

1. *[4-Äthyl-5-äthyliden-piperidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol (?)* oder *{β-[3-Äthyliden-piperidyl-(4)]-äthyl}-[chinolyl-(4)]-carbinol (?)* $C_{19}H_{24}ON_2$, Formel III oder IV, ***Cinchonhydrin.***

a) *Niedrigerschmelzende Form, α-Cinchonhydrin* $C_{19}H_{24}ON_2$, Formel III oder IV *(S. 403)*. *B.* Das Gemisch mit β-Cinchonhydrin („δ-Cinchonin") wurde in geringer



Menge neben anderen Produkten beim Kochen von α-Oxyhydrocinchonin (Léger, *C. r.* **166**, 904; *Bl.* [4] **23**, 329) oder β-Oxyhydrocinchonin (S. 161) (L., *C. r.* **168**, 404; *Bl.* [4] **25**, 263) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,51) erhalten (vgl. a. L., *C. r.* **169**, 798; *Bl.* [4] **27** [1920], 59; Jungfleisch, L., *A. ch.* [9] **14** [1920], 76, 93). — Geht bei 24-stdg. Kochen mit 50%iger Schwefelsäure in „γ-Cinchonhydrin" (s. u.) über (L., *C. r.* **169**, 799; *Bl.* [4] **27**, 63; J., L., *A. ch.* [9] **14**, 166). — Hydrochlorid. Schwer löslich in 50%igem Alkohol. $[\alpha]_D^{19}$: +196,8° (verd. Salzsäure; c = 1).

„γ-Cinchonhydrin" $C_{19}H_{24}ON_2$. *B.* Bei 24-stdg. Kochen von α-Cinchonhydrin mit 50%iger Schwefelsäure (L., *C. r.* **169**, 799; *Bl.* [4] **27**, 63; J., L., *A. ch.* [9] **14**, 166). — Amorph. Leicht löslich in Chloroform. — $C_{19}H_{24}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton. $[\alpha]_D^{21}$: +122° (verd. Salzsäure; c = 1).

Diacetylderivat des α-Cinchonhydrins $C_{23}H_{28}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NC_7H_{11}(:CH \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erwärmen von α-Cinchonhydrin mit Acetanhydrid (Léger, *C. r.* **169**, 799; *Bl.* [4] **27** [1920], 59; Jungfleisch, L., *A. ch.* [9] **14** [1920], 164). — Fast farblose, schaumige Masse. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

b) *Höherschmelzende Form, β-Cinchonhydrin* $C_{19}H_{24}ON_2$, Formel III oder IV *(S. 404)*. *B.* s. bei α-Cinchonhydrin. — $C_{19}H_{24}ON_2 + HCl + 1^1/_2H_2O$. Leicht löslich in 50%igem Alkohol, schwer in kaltem Wasser (Léger, *C. r.* **169**, 798; *Bl.* [4] **27** [1920], 61; Jungfleisch, L., *A. ch.* [9] **14** [1920], 166). $[\alpha]_D^{21}$: +106° (verd. Salzsäure; c = 1).

Diacetylderivat $C_{23}H_{28}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NC_7H_{11}(:CH \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erwärmen von β-Cinchonhydrin mit Acetanhydrid (L.; J., L.). — Gleicht der α-Verbindung.

2. ***[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{19}H_{24}ON_2$, Formel I.

a) ***[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol vom Schmelzpunkt 268—269°, Dihydrocinchonin, Hydrocinchonin, Cinchotin*** $C_{19}H_{24}ON_2$, Formel I (*S. 404*). *B.* Beim Hydrieren von Cinchonin in salzsaurer bezw. essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Palladium (SKITA, FRANCK, *B.* **44**, 2866; FREUND, BREDENBERG, *A.* **407**, 77). Neben Hydrocinchonidin (S. 127) beim Hydrieren von Hydrocinchoninon (Syst. No. 3571) in 75%igem Alkohol bei Gegenwart von Palladiumschwarz (KAUFMANN, HUBER, *B.* **46**, 2923). — F: 268° (unkorr.) (K., HU.). $[\alpha]_D^{20}$: +203,4° (K., HU.); $[\alpha]_D^{15}$: +192,1° (Alkohol; c = 0,4) (RABE, *A.* **373**, 100). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode Dihydrodesoxycinchotin (S. 51) (FREUND, BR.). Wird beim Erhitzen mit verd. Essigsäure zu Hydrocinchotoxin (Syst. No. 3570) umgelagert (K., HU., *B.* **46**, 2919; vgl. a. R., *B.* **45**, 2929) — $C_{19}H_{24}ON_2 + HCl + 2H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 221—223° (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 826). $[\alpha]_D^{25}$: +159,3° (Wasser; c = 0,7) (H., J.).

I. $C_2H_5 \cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH \cdot CH(OH) \cdot$ [Chinolyl, N] — Chid — Ch

Hydrocinchonin-O-carbonsäureäthylester $C_{22}H_{27}O_3N_2 = NC_7H_{10}(C_2H_5) \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Hydrieren von (nicht näher beschriebenem) Cinchonin-O-carbonsäureäthylester in verd. Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 253357; *C.* **1912** II, 1954; *Frdl.* **11**, 985). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und heißem Benzin.

[5-(α-Brom-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrobromcinchonin und Hydrobromapocinchonin $C_{19}H_{23}ON_2Br$, Formel II.

II. $CH_3 \cdot CHBr \cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH \cdot CH(OH) \cdot$ [Chinolyl, N]

α) **Hydrobromcinchonin** $C_{19}H_{23}ON_2Br$, Formel II (*S. 408*). *B.* Neben anderen Produkten aus den Dihydrobromiden des Apocinchonins, des Cinchonins sowie des α- und des β-Isocinchonins (Syst. No. 4495) beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49—1,51) und wenig rotem Phosphor auf dem Wasserbad (LÉGER, *C. r.* **166**, 77; *Bl.* [4] **23**, 134; JUNGFLEISCH, L., *A. ch.* [9] **14** [1920], 111, 133, 149). Beim Erhitzen von α-Oxyhydrocinchonin (S. 161) (L., *C. r.* **166**, 904; *Bl.* [4] **23**, 329; J., L., *A. ch.* [9] **14**, 73) oder von β-Oxyhydrocinchonin (S. 161) (L., *C. r.* **168**, 404; *Bl.* [4] **25**, 261; J., L., *A. ch.* [9] **14**, 90) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,51) und wenig rotem Phosphor auf 110°. — Salze: L., *C. r.* **166**, 78; *Bl.* [4] **23**, 135. — $C_{19}H_{23}ON_2Br + 2HCl$. Prismen. Schwer löslich in verd. Salzsäure. — $C_{19}H_{23}ON_2Br + 2HBr$. Prismen (aus verd. Alkohol). $[\alpha]_D^{17}$: +149,1° (Wasser; c = 2). — $C_{19}H_{23}ON_2Br + 2HI$. Gelbliche Prismen. Schwer löslich in Jodwasserstoffsäure. — $C_{19}H_{23}ON_2Br + 2HNO_3$. Prismen. Schwer löslich in Salpetersäure.

β) **Hydrobromapocinchonin** $C_{19}H_{23}ON_2Br$, Formel II. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 185. — *B.* Neben Hydrobromcinchonin und anderen Produkten aus den Dihydrobromiden des Apocinchonins (S. 131) und des β-Isocinchonins (Syst. No. 4495) beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49 bis 1,51) und wenig rotem Phosphor auf dem Wasserbad (L., *C. r.* **166**, 79; *Bl.* [4] **23**, 139, 141; J., L., *A. ch.* [9] **14**, 113, 149) sowie beim Erhitzen von α- und von β-Oxyhydrocinchonin (S. 161) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,51) auf 110° (L., *C. r.* **168**, 404; *Bl.* [4] **25**, 262; J., L., *A. ch.* [9] **14**, 91). — $C_{19}H_{23}ON_2Br + 2HBr$. Prismen (aus 50%igem Alkohol). Schwer löslich in Bromwasserstoffsäure. $[\alpha]_D^{15}$: +128,6° (Wasser; c = 2).

[5-(α-Jod-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrojodcinchonin und Hydrojodapocinchonin $C_{19}H_{23}ON_2I$, Formel III.

III. $CH_3 \cdot CHI \cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH \cdot CH(OH) \cdot$ [Chinolyl, N]

α) **Hydrojodcinchonin** $C_{19}H_{23}ON_2I$, Formel III (*S. 409*). *B.* Beim Erhitzen von Cinchonin oder α-Isocinchonin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (LÉGER, *C. r.* **166**, 470; *Bl.* [4] **23**, 241). — Mikroskopische Blättchen. Erweicht bei raschem Erhitzen bei 153—156° (korr.; Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform. — $C_{19}H_{23}ON_2I + 2HCl$. Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser und verd. Alkohol.

$[\alpha]_D^{19}$: +189,2° (Wasser; c = 1). — $C_{19}H_{23}ON_2I + 2HNO_3$. Nadeln. Leichter löslich in Wasser und verd. Alkohol als das Dihydrochlorid. $[\alpha]_D^{20}$: +161,5° bis +169,1° (Wasser; c = 1).

β) **Hydrojodapocinchonin** $C_{19}H_{23}ON_2I$, Formel III auf S. 126 *(S. 410)*. Mikroskopische Blättchen. Erweicht bei schnellem Erhitzen bei 153—156° (korr.; Zers.) (Léger, *C. r.* **166**, 472; *Bl.* [4] **23**, 244). Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform. — $C_{19}H_{23}ON_2I + 2HCl$. Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser und verd. Alkohol. $[\alpha]_D^{21}$: +172,7° (Wasser; c = 1). — $C_{19}H_{23}ON_2I + 2HI + H_2O$. Gelbe Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{23}ON_2I + 2HNO_3$. Nadeln. Leichter löslich in Wasser und verd. Alkohol als das Dihydrochlorid. $[\alpha]_D^{20}$: +126° (Wasser; c = 1).

b) ***[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol vom Schmelzpunkt 229—230°, Dihydrocinchonidin, Hydrocinchonidin, Cinchamidin*** $C_{19}H_{24}ON_2$, Formel I auf S. 126 *(S. 410)*. *B.* Beim Hydrieren von Cinchonidin in verd. Salzsäure bei Gegenwart von Palladiumchlorür (Skita, *B.* **45**, 3317). Neben Hydrocinchonin beim Hydrieren von Hydrocinchoninon (Syst. No. 3571) in 75%igem Alkohol bei Gegenwart von Palladiumschwarz (Kaufmann, Huber, *B.* **46**, 2923). — Krystalle (aus Methanol). F: 229° (Sk.), 231° (K., H.). $[\alpha]_D^{20}$: —97,5° (Sk.); $[\alpha]_D^{21}$: —94,6° (Alkohol; c = 0,4) (K., H.). — Liefert beim Hydrieren in Eisessig unter Druck bei 53° in Gegenwart von kolloidalem Platin Hexahydrocinchonidin (S. 118) (Sk., Brunner, *B.* **49**, 1604). — $C_{19}H_{24}ON_2 + HCl$. Tafeln oder mikroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther + Ligroin). F: 202—203° (Heidelberger, Jacobs, *Am. Soc.* **41**, 820). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: —89,4° (Wasser; c = 1,2) (H., J.). — $C_{19}H_{24}ON_2 + H_3PO_4$. F: 113° (Sk.).

Hydrocinchonidin-mono-hydroxymethylat $C_{20}H_{28}O_2N_2 = (HO)(CH_3)N_2C_{19}H_{24}O$. — Jodid $C_{20}H_{27}ON_2 \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrocinchonidin mit Methyljodid (Skita, *B.* **45**, 3317). — F: 248°.

[5-(α-Brom-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrobromcinchonidin $C_{19}H_{23}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Cinchonidin mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,5) auf 110° (Léger, *C. r.* **169**, 68; *Bl.* [4] **25**, 572). — Mikroskopische Blättchen. Unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{23}ON_2Br + 2HB.$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. $[\alpha]_D^{17}$: —83,7° Wasser; c = 2).

```
CH3·CHBr·HC——CH——CH2
          |   |     |
          |  CH2    |
          |   |     |
          |  CH2    |
          |   |     |
        H2C——N————CH·CH(OH)·C9H6N
```

6. **γ-Oxy-α-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-pentan, Äthyl-{β-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-[chinolyl-(4)]-carbinol, Äthylcinchotoxol** $C_{21}H_{28}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 412)*. Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in Chloroform entsteht „Chloräthylcinchotoxyl" (S. 58) (Comanducci, *C.* **1910** I, 1887). — $C_{21}H_{28}ON_2 + 2HCl$. F: 108—109° (C., *C.* **1910** I, 1886). $[\alpha]_D^{15}$: +51,8°. — $C_{21}H_{28}ON_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + 3H_2O$. Gelbe Krystalle. F: 120—121°. — $C_{21}H_{28}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rötliche Krystalle. F: 210°. — Hydrochlorid-Pikrat $C_{21}H_{28}ON_2 + HCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver. F: 98°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Dipikrat $C_{21}H_{28}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver. F: 102°. — Tartrat $C_{21}H_{28}ON_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$. Krystalle. F: 107° (Zers.).

```
CH2:CH·HC——CH——CH2
        |   |     |
        |  CH2    |
        |   |     |
        |  CH2    |
        |   |     |
      H2C——NH    CH2·C(C2H5)(OH)·C9H6N
```

O-Benzoyl-äthylcinchotoxol $C_{28}H_{32}O_2N_2 = HNC_5H_8(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Benzoylchlorid auf 50—60° (Comanducci, *C.* **1910** I, 1886). — Schuppen (aus Benzol). F: 114°.

Äthylcinchotoxol-hydroxymethylat $C_{22}H_{32}O_2N_2 = HNC_5H_8(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{22}H_{31}ON_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylcinchotoxol mit Methyljodid in Alkohol (Comanducci, *C.* **1910** I, 1886). Rotbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 138—140°.

N(Pi)-Nitroso-äthylcinchotoxol $C_{21}H_{27}O_2N_3 = ON \cdot NC_5H_8(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Behandeln von Äthylcinchotoxol in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit unter Kühlung (Comanducci, *C.* **1910** I, 1886). — Krystalle (aus Aceton). F: 147—150° (Zers.).

9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_2$.

1. 3-[2-Oxy-phenyl]-indazol bezw. **3-[2-Oxy-phenyl]-indiazen** $C_{13}H_{10}ON_2$, Formel I bezw. II.

6-Chlor-3-[4-chlor-2-oxy-phenyl]-indazol bezw. **6-Chlor-3-[4-chlor-2-oxy-phenyl]-indiazen** $C_{13}H_8ON_2Cl_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus der Verbindung der Formel V (Syst. No. 4027) beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure auf 115—160° (MASCARELLI, TOSCHI, *R. A. L.* [5] **21** I, 150; *G.* **42** I, 628). — Gelbliche Krystalle (aus wäßr. Pyridin). Zersetzt sich bei 249—252°. Löslich in Alkohol, Äther und Pyridin. Löslich in Alkalilaugen, durch Säuren fällbar. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung.

2. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}ON_2$.

1. ***2-[α-Oxy-benzyl]-benzimidazol*** $C_{14}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 415)*. *B.* Aus o-Phenylendiamin und Mandelsäure bei 130—135° (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3487). — F: 200,5—201,5°. Schwer löslich in warmer verdünnter Kalilauge. — Gibt beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig 2-Benzoyl-benzimidazol (B., P., *B.* **45**, 3492).

2. ***5 (bezw. 6)-Methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol*** $C_{14}H_{12}ON_2$, Formel VI bezw. VII.

1-p-Toluidino-6-methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{19}ON_3$, Formel VIII. *B.* Aus 3-p-Toluolazo-4-amino-toluol und Salicylaldehyd in alkoholisch-essigsaurer Lösung (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 110). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 197—198° zu einer rötlichen Flüssigkeit. — Gibt mit Acetanhydrid in siedendem Benzol ein unbeständiges Diacetylderivat.

3. ***[Pyrryl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{14}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Pyrryl-(2)]-[chinolyl-(4)]-keton durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in verd. Essigsäure (KARRER, *B.* **50**, 1504). — Krystalle (aus Äther). F: 177°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren; wird durch überschüssige Mineralsäuren unter Bildung pyrrolrotartiger Harze zersetzt.

3. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{14}ON_2$.

1. ***4-Oxy-3.5-diphenyl-Δ²-pyrazolin*** $C_{15}H_{14}ON_2$ = HO·HC—C·C₆H₅ / C₆H₅·HC·NH·N. Zur Konstitution vgl. WIDMAN, *B.* **49**, 2782. — *B.* Aus α-Phenyl-α'-benzoyl-äthylenoxyd und Hydrazinhydrat in Alkohol (W., *B.* **49**, 481). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 209°. Leicht löslich in Benzol, schwer in siedendem Alkohol, sehr schwer in Chloroform. — Gibt beim Eintragen in siedende Natriummethylat-Lösung 3.5-Diphenyl-pyrazol. — **Hydrochlorid.** Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Salzsäure, leichter in Alkohol. — $2C_{15}H_{14}ON_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Gelbes Krystallpulver.

4-Acetoxy-3.5-diphenyl-Δ^2-pyrazolin oder **1-Acetyl-4-oxy-3.5-diphenyl-Δ^2-pyrazolin** $C_{17}H_{16}O_2N_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot HC\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{array}$ oder $\begin{array}{l} HO\cdot HC\text{————}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-3.5-diphenyl-Δ^2-pyrazolin mit Acetanhydrid (WIDMAN, *B.* **49**, 482). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 139—140°.

4 - Oxy - 3.5 - diphenyl - Δ^2 - pyrazolin - carbonsäure - (1) - amid $C_{16}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{array}{l} HO\cdot HC\text{————}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus α-Phenyl-α'-benzoyl-äthylenoxyd und Semicarbazid-acetat in Alkohol (WIDMAN, *B.* **49**, 483; vgl. BODFORSS, *B.* **51**, 207). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 150—158° zu einer trüben Flüssigkeit, erstarrt bei weiterem Erhitzen und schmilzt erneut bei 183—184° (Zers.) (W.). — Geht bei vorsichtigem Schmelzen in 3.5-Diphenyl-pyrazol über (W.).

1-Nitroso-4-oxy-3.5-diphenyl-Δ^2-pyrazolin $C_{15}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{array}{l} HO\cdot HC\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(NO)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 4-Oxy-3.5-diphenyl-Δ^2-pyrazolin und Natriumnitrit in Eisessig (WIDMAN, *B.* **49**, 2781). — Gelbe Nadeln oder Pyramiden (aus Alkohol). F: ca. 155° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol.

4 - Oxy - 3 - phenyl - 5 - [3 - nitro - phenyl] - Δ^2 - pyrazolin $C_{15}H_{13}O_3N_3$ = $\begin{array}{l} HO\cdot HC\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{array}$. *B.* Aus ω-Oxy-ω-[α-chlor-3-nitro-benzyl]-acetophenon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 575) und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (BODFORSS, *B.* **51**, 208). — Blättchen (aus Alkohol). F: 184—185°. Ziemlich schwer löslich in Methanol und Alkohol.

4 - Oxy - 1.3 - diphenyl - 5 - [3 - nitro - phenyl] - Δ^2 - pyrazolin $C_{21}H_{17}O_3N_3$ = $\begin{array}{l} HO\cdot HC\text{————}C\cdot C_6H_5 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus ω-Oxy-ω-[α-chlor-3-nitro-benzyl]-acetophenon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 575) und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (BODFORSS, *B.* **49**, 2810). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. — Gibt in Pyridin-Lösung mit 1 Mol Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur das O-Benzoylderivat (s. u.); beim Erwärmen mit überschüssigem Benzoylchlorid in Pyridin entsteht 1.3-Diphenyl-5-[3-nitro-phenyl]-pyrazol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur Salpetersäure intensiv blau.

4 - Benzoyloxy - 1.3 - diphenyl - 5 - [3 - nitro - phenyl] - Δ^2 - pyrazolin $C_{28}H_{21}O_4N_3$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC\text{————}C\cdot C_6H_5 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 4-Oxy-1.3-diphenyl-5-[3-nitro-phenyl]-Δ^2-pyrazolin und 1 Mol Benzoylchlorid in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur (BODFORSS, *B.* **49**, 2811). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157°. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4 - Oxy - 3 - phenyl - 5 - [3 - nitro - phenyl] - Δ^2 - pyrazolin - carbonsäure - (1) - amid $C_{16}H_{14}O_4N_4$ = $\begin{array}{l} HO\cdot HC\text{————}C\cdot C_6H_5 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N \end{array}$. *B.* Durch Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat auf α-[3-Nitro-phenyl]-α'-benzoyl-äthylenoxyd (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 197) in Alkohol (BODFORSS, *B.* **51**, 208) und auf ω-Oxy-ω-[α-chlor-3-nitro-benzyl]-acetophenon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 575) in Methanol (B.). — Prismen (aus Eisessig + Methanol). F: 162—163° (Zers.). Schwer löslich in Methanol und Benzol, leicht in Eisessig. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von 3-Phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-pyrazol.

2. ***3 - Phenyl - 5 - [3 - oxy - phenyl] - Δ^2 - pyrazolin*** $C_{15}H_{14}ON_2$ = $\begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{array}$.

1.3 - Diphenyl - 5 - [3 - methoxy - phenyl] - Δ^2 - pyrazolin $C_{22}H_{20}ON_2$ = $\begin{array}{l} H_2C\text{————}C\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus ω-[3-Methoxy-benzal]-acetophenon und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 335). — Grünliche Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. Löslich in Alkohol und Aceton mit blauer bis grüner Fluorescenz.

— Liefert bei wiederholtem Eindampfen mit Kaliumpermanganat-Lösung 1.3-Diphenyl-5-[3-methoxy-phenyl]-pyrazol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

3. ***2-Oxy-4.5-diphenyl-Δ^2-imidazolin*** $C_{15}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH \end{matrix}\rangle CH\cdot OH$. *B.* Neben 4.5-Diphenyl-imidazolidon-(2) bei der Reduktion von 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol (BILTZ, *A.* **391**, 182). — Tafeln (aus Alkohol), Prismen (aus Benzol), Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 245—246° (korr.). Sehr schwer löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Essigester, etwas leichter in Alkohol, Nitrobenzol und Aceton, ziemlich leicht in Eisessig. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in wäßr. Aceton N.N'-Dibenzoyl-harnstoff. Bei der Einw. von Brom in siedendem Alkohol bildet sich 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2), bei der Einw. von Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur 1.5-Dibrom-2-oxy-4.5-diphenyl-imidazolidin (S. 125). Gibt mit Bromwasserstoff in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur 1-Brom-2-oxy-4.5-diphenyl-imidazolidin (S. 125). Bei der Einw. von Bromwasserstoff in siedendem Eisessig entsteht inakt., nicht spaltbares α.α'-Diphenyl-äthylendiamin; geringe Mengen dieser Verbindung entstehen auch bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid oder mit Acetanhydrid und Natriumacetat das O.N-Diacetylderivat (s. u.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

O(oder N)-Acetylderivat $C_{17}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH \end{matrix}\rangle CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3) \end{matrix}\rangle CH\cdot OH$. *B.* Aus dem O.N-Diacetylderivat (s. u.) durch Einw. von wäßrig-alkoholischem Ammoniak (BILTZ, *A.* **391**, 186). — Prismen (aus Alkohol). F: 209° bis 210° (korr.). — Wird durch alkoh. Kalilauge leicht unter Bildung von 2-Oxy-4.5-diphenyl-Δ^2-imidazolin verseift.

O.N-Diacetylderivat $C_{19}H_{18}O_3N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3) \end{matrix}\rangle CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-4.5-diphenyl-Δ^2-imidazolin mit Acetanhydrid oder mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BILTZ, *A.* **391**, 186). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 190—191° (korr.). — Gibt beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak das Monoacetylderivat (s. o.), beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge das Ausgangsmaterial.

2-Mercapto-4.5-diphenyl-Δ^2-imidazolin $C_{15}H_{14}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH \end{matrix}\rangle CH\cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von 4.5-Diphenyl-imidazolthion-(2) mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol (BILTZ, KREBS, *A.* **391**, 197). — Prismen (aus Alkohol). F: 315°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzol, Äther und Ligroin. Die Lösungen fluorescieren blau. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 4.5-Diphenyl-imidazol-sulfonsäure-(2). Geht beim Kochen mit 3%iger Salpetersäure in 4.5-Diphenyl-imidazol über. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol inakt., nicht spaltbares α.α'-Diphenyl-äthylendiamin. — $NaC_{15}H_{13}N_2S$. Blättchen. Wird leicht hydrolysiert.

2-Äthylmercapto-4.5-diphenyl-Δ^2-imidazolin $C_{17}H_{18}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH \end{matrix}\rangle CH\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Mercapto-4.5-diphenyl-Δ^2-imidazolin und Äthyljodid in siedendem absolutem Alkohol (BILTZ, KREBS, *A.* **391**, 198). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. — Hydrojodid. Nadeln (aus Benzol). F: 245°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

4. ***5 (bezw. 6)-Methyl-2-[α-oxy-benzyl]-benzimidazol*** $C_{15}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II *(S. 416)*. *B.* Durch Erhitzen von 3.4-Diamino-toluol mit Mandelsäure auf 130°

I. $CH_3\cdot C_6H_3\begin{matrix} —N \\ —NH \end{matrix}\rangle C\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ II. $CH_3\cdot C_6H_3\begin{matrix} —NH \\ —N \end{matrix}\rangle C\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$

bis 140° (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3487). — F: 199,5—200,5°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig 5(bezw. 6)-Methyl-2-benzoyl-benzimidazol (B., P., *B.* **45**, 3494).

4. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{22}ON_2$.

1. *[5-Äthyliden-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol* $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel I.

a) ***[5-Äthyliden-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol aus Cinchonin bezw. dessen Derivaten, Apocinchonin, Allocinchonin*** $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel I *(S. 417)*. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von α-Oxyhydrocinchonin (S. 161) und von β-Oxyhydrocinchonin (S. 161) mit konz. Bromwasserstoffsäure oder mit starker Schwefelsäure (LÉGER, *C. r.* **166**, 904; **168**, 405; *Bl.* [4] **23**, 328; **25**, 262; JUNGFLEISCH, LÉ., *A. ch.* [9] **14** [1920], 74, 78, 81, 92, 94). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und bei Gegenwart von 1 und 2 Äquivalenten Salzsäure in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **99**, 1261. — Gibt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,51) und etwas rotem Phosphor auf dem Wasserbad Hydrobromcinchonin (S. 126), Hydrobromapocinchonin (S. 126), wenig β-Isocinchonin (Syst. No. 4495) sowie geringe Mengen δ-Cinchonin (Gemisch von α- und β-Cinchonhydrin) und Cinchoniretin (S. 161) (LÉ., *C. r.* **166**, 79; **169**, 798; *Bl.* [4] **23**, 140; **27**, 58; J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 149, 159).

I. $CH_3\cdot CH:C—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot$ (Chinolyl) — Chld — Ch

b) ***[5-Äthyliden-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol aus Cinchonidin bezw. dessen Derivaten*** $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel I (s. o.)

α) ***Apocinchonidin*** („Isocinchonidin") $C_{19}H_{22}ON_2$ *(S. 419)*. *B.* Aus Cinchonidinsulfat beim Erhitzen mit 74%iger Schwefelsäure auf 100° (PANETH, *M.* **32**, 269) oder mit 50%iger Schwefelsäure auf Siedetemperatur (LÉGER, *C. r.* **169**, 68; *Bl.* [4] **25**, 574). Beim Erhitzen von Oxyhydrocinchonidin (S. 161) mit 70%iger Schwefelsäure auf 115°, neben β-Cinchonidin (L., *C. r.* **169**, 69; *Bl.* [4] **25**, 577). — F: 252° (unkorr.) (P.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther (P.). $[\alpha]_D^{22}$: —139,3° (Chloroform + Alkohol; c = 2) (L., *Bl.* [4] **25**, 575); $[\alpha]_D$: —129° (Chloroform + Alkohol; c = 3) (P.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HI$. Nadeln oder Prismen. F: ca. 225° (Zers.) (P.). Schwer löslich in verd. Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (L.). $[\alpha]_D$: —58° (Chloroform + Alkohol; c = 2—3) (P.).

β) ***β-Cinchonidin*** $C_{19}H_{22}ON_2$ *(S. 419)*. *B.* Beim Kochen von Cinchonidin mit 50%iger Schwefelsäure (LÉGER, *C. r.* **169**, 68; *Bl.* [4] **25**, 573). Beim Erhitzen von Oxyhydrocinchonidin mit 70%iger Schwefelsäure auf 115°, neben Apocinchonidin (L., *C. r.* **169**, 69; *Bl.* [4] **25**, 577). — Basisches Oxalat. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Basisches d-Tartrat $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser und verd. Alkohol.

O-Acetylderivat $C_{21}H_{24}O_2N_2 = NC_7H_{10}(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_6N$. *B.* Aus β-Cinchonidin und Acetanhydrid beim Erhitzen (LÉGER, *Bl.* [4] **25**, 574). — Amorph.

2. *5-Vinyl-2-[6-oxy-lepidyl]-chinuclidin, [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-methan* $C_{19}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2:CH\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N—CH\cdot CH_2\cdot$ (Chinolyl, OH)

a) ***Sterisch dem Chinidin entsprechende Derivate.***

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-methan, Desoxychinidin, Desoxyconchinin $C_{20}H_{24}ON_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 420)*. Fluoresciert im ultravioletten Licht in Substanz himmelblau, in Alkohol, Äther oder Chloroform gelöst schwach blauviolett; schwefelsaure Lösungen fluorescieren im Sonnenlicht violett; die Fluorescenz der alkoh. Lösung wird durch Zusatz von Wasser erst verstärkt, dann wieder abgeschwächt (RABE, MARSCHALL, *A.* **382**, 362). $[\alpha]_D^{15}$: +191,9° (wasserhaltige Substanz in Alkohol; c = 2); $[\alpha]_D^{20}$: +211,1° (wasserfreie Substanz in Alkohol; c = 2) (R., *A.* **373**, 108).

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-chlormethan, Chinidinchlorid, Conchininchlorid $C_{20}H_{23}ON_2Cl = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CHCl\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 420)*. Fluoresciert im festen Zustand im ultravioletten Licht gelbrot (RABE, MARSCHALL, *A.* **382**, 362). $[\alpha]_D^{15}$: +35,25° (Alkohol; c = 2) (R., *A.* **373**, 104).

b) ***Sterisch dem Chinin entsprechende Derivate.***

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-methan, Desoxychinin $C_{20}H_{24}ON_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 420)*. Krystallisiert aus wasserhaltigem Äther nicht mit $2^1/_2 H_2O$ (KOENIGS, *B.* **29**, 372), sondern mit $2 H_2O$ (RABE, *A.* **373**, 107). F: 48° (bei langsamem Erhitzen) (R.). Fluoresciert im ultravioletten Licht in Substanz rötlichblau, in Alkohol, Äther oder Chloroform gelöst schwach blauviolett, im Sonnenlicht in schwefelsaurer Lösung violett; die Fluorescenz der alkoh. Lösung wird bei

Zusatz von Wasser erst verstärkt, dann wieder abgeschwächt (R., MARSCHALL, *A.* **382**, 362). $[\alpha]_D^{15}$: —93,0° (wasserhaltige Substanz in Alkohol; c = 2); $[\alpha]_D^{20}$: —97,7° (wasserfreie Substanz in Alkohol; c = 2) (R.).

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-chlormethan, Chininchlorid $C_{20}H_{23}ON_2Cl = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CHCl\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 420)*. F: 151—152° (RABE, *A.* **373**, 104). Fluoresciert in festem Zustand im ultravioletten Licht blau (R., MARSCHALL, *A.* **382**, 362). $[\alpha]_D^{15}$: +61° (Alkohol; c = 2) (R.).

3. ***[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel I.

a) ***[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol vom Schmelzpunkt 264°, Cinchonin*** $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel I *(S. 424)*.

```
     CH2:CH·HC—CH—CH2
            |  CH2 |
I.          |  CH2 |
          H2C—N——CH·CH(OH)·Ch
              Chld
```

Physikalische Eigenschaften.

Optische Eigenschaften der Krystalle: WRIGHT, *Am. Soc.* **38**, 1655; WHERRY, YANOVSKY, *Am. Soc.* **40**, 1064. Fluoresciert im ultravioletten Licht in festem Zustand blau (RABE, MARSCHALL, *A.* **382**, 362). 1 Tl. Cinchonin löst sich bei 25° in 8800 Tln. Wasser (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837), bei 20° in 7600 Tln. Wasser (SCHOLTZ, *Ar.* **250**, 421), in 116 Tln. Alkohol (D: 0,832) (SCHO., *Ar.* **250**, 422), in 125 Tln. 95%igem Alkohol (WH., Y., *Am. Soc.* **40**, 1072). 1 g Cinchonin löst sich bei 25° in 205 cm³ Alkohol, 160 cm³ Methanol, 110 cm³ Chloroform, 2 l Benzol, in 18 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Chloroform, 75 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Benzol, 16 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Methanol und 4 Vol. Chloroform und in 40 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Methanol und 4 Vol. Benzol (SCHAE., *Am. J. Pharm.* **85**, 441; *C.* **1913** II, 1828). 1 Tl. Cinchonin löst sich in ca. 2 Tln. siedendem Anilin; bei 20° lösen 100 g Anilin 1,6 g, 100 g Pyridin 1,4 g, 100 g Piperidin 3,5 g, 100 g Diäthylamin 1,3 g Cinchonin (SCHO., *Ar.* **250**, 419, 423). Durch Ammoniak wird die Löslichkeit in Wasser erhöht, die Löslichkeit in Alkohol vermindert (SCHO., *Ar.* **250**, 421). $[\alpha]_D^{20}$: +224,5° (Alkohol; c = 0,5) (HILDITCH, *Soc.* **101**, 198); $[\alpha]_D^{23}$: +224,4° (99%iger Alkohol; c = 0,6) (RABE, *A.* **373**, 99); $[\alpha]_D^{16}$: +228,7° (1 Mol Base + 1,5 Mol HCl in Wasser; c = 0,7), +254,0° (1 Mol Base + 2 Mol HCl in Wasser; c = 0,7), +257,6° (1 Mol Base + 2,2 Mol HCl in Wasser; c = 0,7), +216,9° (1 Mol Base + 2 Mol Essigsäure in Wasser; c = 0,7), +253,2° (1 Mol Base + 30 Mol Essigsäure in Wasser; c = 0,7) (BIDDLE, WATSON, *Am. Soc.* **39**, 971). Einfluß von Chininhydrochlorid und Chininsulfat auf das Drehungsvermögen von Cinchoninhydrochlorid und Cinchoninsulfat in Wasser: MONTEMARTINI, BOVINI, *G.* **46** I, 168. Absorptionsspektrum von Cinchonin in Alkohol und bei Gegenwart von 2 Mol Salzsäure in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **99**, 1255. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 2. Stufe bei 16° k_2: $2,5\times10^{-10}$ (ermittelt aus dem durch Farbveränderung von Methylorange gemessenen Hydrolysengrad des Dihydrochlorids (BI., W., *Am. Soc.* **39**, 970). Konduktometrische Titration mit Salzsäure: GOUBAU, *C.* **1914** II, 172; mit Kieselwolframsäure: DUTOIT, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* **14**, 359. Einfluß auf das Potential der Wasserstoff-Elektrode: MAZZUCCHELLI, *R. A. L.* [5] **24** I, 140. Zerstäubungs-Elektrizität von Cinchonin enthaltenden Lösungen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 242.

Chemisches Verhalten.

Cinchonin wird in wäßr. Lösung bei 98—100° durch Salzsäure nicht oder nur in sehr geringem Umfang, durch Phosphorsäure und organische Säuren, besonders Essigsäure, zu einem großen Teil oder fast vollständig in Cinchotoxin (Syst. No. 3571) umgelagert (RABE, *B.* **43**, 3309; **45**, 2929; BIDDLE, *Am. Soc.* **34**, 503; *B.* **45**, 527, 2833; KAUFMANN, *B.* **46**, 1824, 1828). Über die Geschwindigkeit dieser Reaktion und ihre Abhängigkeit von den Dissoziationskonstanten der die Umlagerung bewirkenden Säuren vgl. RA.; BI., *B.* **45**, 2834, 2836; *Am. Soc.* **37**, 2088; **38**, 901; BI., ROSENSTEIN, *Am. Soc.* **35**, 418; BI., BRAUER, *Am. Soc.* **37**, 2067. Die Umwandlung von Cinchonin in Cinchotoxin durch schwache Säuren ist schon bei 36° nachweisbar (BI., *Am. Soc.* **34**, 509). Auch bei längerem Kochen von Cinchonin mit Benzol oder 80%igem Alkohol entstehen Spuren von Cinchotoxin (R., *B.* **45**, 2929). — Biochemische Oxydation s. S. 133. Cinchonin liefert bei der elektrolytischen Reduktion in 50%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode Dihydrodesoxycinchonin (S. 57) und Isodihydrodesoxycinchonin (S. 58) (FREUND, BREDENBERG, *A.* **407**, 45, 54). Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in salzsaurer oder essigsaurer Lösung Dihydrocinchonin (S. 126) (SKITA, FRANCK, *B.* **44**, 2866; FREUND, BRE., *A.* **407**, 77); beim Behandeln mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin in Eisessig unter Druck bei 50° erhält man Hexahydrocinchonin (S. 118) (SK., BRUNNER, *B.* **49**, 1604). Einw. von trocknem Chlor auf Cinchonin: BURACZEWSKI, ZBIJEWSKI, *C.* **1910** II, 1931. Beim Erhitzen von Cinchonin

mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und etwas rotem Phosphor auf dem Wasserbad erhält man neben Hydrobromcinchonin geringe Mengen Apocinchonin, α- und β-Isocinchonin und α- und β-Cinchonhydrin (LÉGER, *C. r.* **166**, 78; *Bl.* [4] **23**, 134). Erhitzen von Cinchonin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und etwas rotem Phosphor führt zur Bildung von Hydrojodcinchonin und wenig Hydrojodapocinchonin (L., *C. r.* **166**, 471; *Bl.* [4] **23**, 241, 249).

Biochemisches Verhalten; Analytisches.

Oxydation von Cinchonin durch Spinatbrei in Gegenwart von Sauerstoff: CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **27** II, 298; *A. ch.* [9] **12**, 15. — Einw. von Cinchonin auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 310. — Mikrochemischer Nachweis von Cinchonin mit Hilfe von Trinitrophloroglucin: ROSENTHALER, GÖRNER, *Fr.* **49**, 345; mit Hilfe von Kaliumferrocyanid, Kaliumferricyanid und 2.5-Dioxy-benzoesäure: GRUTTERINK, *Fr.* **51**, 221. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 277.

Salze und additionelle Verbindungen des Cinchonins.

$C_{19}H_{22}ON_2 + 2I$. Gibt beim Erwärmen mit wäßr. Aceton Cinchoninhydrojodid und Jodaceton (KRAUZE, *C.* **1911** II, 1940). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HCl + H_2O$(?). Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 217—218° unter langsamer Zersetzung (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 819). $[\alpha]_D^{20,5}$: +177,4° (Wasser; c = 1). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HCl + 2H_2O$. Zur Triboluminescenz vgl. VAN ECK, *C.* **1911** II, 343. Löslich in 22 Tln. Wasser von 25° (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837). $[\alpha]_D^{25}$: +133,6° (wasserfreies Salz in Chloroform; c = 1,4) (RABE, *A.* **373**, 99). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl$. Dichte wäßriger Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: MONTEMARTINI, BOVINI, *G.* **46** I, 162. $[\alpha]_D^{20,6}$: +205,5°; $[\alpha]_D^{14}$: +192,8° (Wasser; c = 3,6); $[\alpha]_D^{21,7}$: +207,5° (Wasser; c = 1,8); $[\alpha]_D^{25,7}$: +190,8° (Wasser; c = 1,8) (M., B., *G.* **46** I, 165); zum Drehungsvermögen in wäßr. Lösung vgl. a. S. 132. — $C_{19}H_{22}ON_2 + 4HCl$. Krystalle. Chlorwasserstoff-Dampfdruck zwischen 0° (43 mm) und 59° (627 mm): EPHRAIM, *B.* **47**, 1841. — $C_{19}H_{22}ON_2 + HBr + H_2O$. Ist triboluminescent (VAN ECK, *C.* **1911** II, 343). Löslich in 59 Tln. Wasser von 25° (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HBr$. Löslich in 1,8 Tln. Wasser von 25° (SCH.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HClO_4$. Prismen. 100 g 6%ige Überchlorsäure lösen bei 12° 0,3 g (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2628). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Zur Triboluminescenz vgl. VAN ECK, *C.* **1911** II, 343. Über Luminescenz und Ionisation bei der Hydratation des wasserfreien Salzes und bei Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft vgl. DE BROGLIE, BRIZARD, *C.* **1911** II, 1301. 1 g löst sich bei 25° in 85 cm³ Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837), in 13 cm³ Alkohol, 1,5 cm³ Methanol, 100 cm³ Chloroform, 2,5 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Chloroform, 14 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Benzol, 3,5 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Methanol und 4 Vol. Chloroform oder von 1 Vol. Methanol und 4 Vol. Benzol; unlöslich in Benzol (SCH., *C.* **1913** II, 1828). — $C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$. 1 g löst sich bei 25° in 1,5 g Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837). Dichte wäßr. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: Mo., Bo., *G.* **46** I, 162. $[\alpha]_D^{17,6}$: +195,0° (Wasser; c = 2—4); $[\alpha]_D^{30,3}$: +175,5° (Wasser; c = 4); $[\alpha]_D^{39,1}$: +173,9° (Wasser; c = 2) (Mo., Bo., *G.* **46** I, 166). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + SbCl_5 + 2H_2O$. Gelbliches Krystallpulver (THOMSEN, *C.* **1911** I, 1515; *J. pr.* [2] **84**, 417). — Cinchonin-trimalonatorhodiate $3C_{19}H_{22}ON_2 + H_3[Rh(C_3H_2O_4)_3] + 3H_2O$ und $3C_{19}H_{22}ON_2 + H_3[Rh(C_3H_2O_4)_3] + {}^1/_2 H_2O$ s. Ergw. Bd. II, S. 247.

Salz des Phosphorsäure-monophenylester-monoamids $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_8O_3NP$ s. Ergw. Bd. VI, S. 95. — Salz des Thiophosphorsäure-O-monophenylester-monoamids $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_8O_2NSP$ s. Ergw. Bd. VI, S. 97. — Verbindung mit Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{22}ON_2 + 2H_2SO_3 + 2C_7H_6O$. Pulver. Zersetzt sich bei 90° (M. MAYER, *G.* **40** II, 411). — Salz der Myristinsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{14}H_{28}O_2$. Krystalle. F: 215° (Zers.) (HILDITCH, *Soc.* **101**, 199, 201). $[\alpha]_D^{20}$: +133,5° (Chloroform; c = 5). — Salz der Palmitinsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{16}H_{32}O_2$. Krystallpulver. F: 230° (Zers.) (H.). $[\alpha]_D^{20}$: +127,8° (Chloroform; c = 5). — Salz der Stearinsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{18}H_{36}O_2$. Prismen. F: 248° (Zers.) (H.). $[\alpha]_D^{20}$: +122,3° (Chloroform; c = 5). — Salz der inakt. Phenylazidoessigsäure. Nadeln (aus Wasser) (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 224). — Salz der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_4O_4Br_2 + 6H_2O$ s. Ergw. Bd. II, S. 269. — Salz des Phthalsäure-mono-l-menthylesters $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{18}H_{24}O_4$ s. Ergw. Bd. IX, S. 358. — Salz des Phthalsäure-mono-d-isobornylesters $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{18}H_{22}O_4$ s. Ergw. Bd. IX, S. 360. — Salicylat $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_6O_3$. Löslich in 590 Tln. Wasser von 25° (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837). — Salz der 5-Chlor-2-oxy-4-methylbenzoesäure (Chlor-m-kresotinsäure) $C_{19}H_{22}ON_2 + C_8H_7O_3Cl$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Petroläther und kaltem Wasser (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 388). — Salz des β-Äthyl-äpfelsäure-monoamids s. Ergw. Bd. III/IV, S. 158. — Salz der d-Arabonsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 164. — Salz der l-Xylonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_5H_{10}O_6$ s. Ergw. Bd. III/IV, S. 165. — Salze der d-Wein-

säure: $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. 1 Tl. löst sich bei 25° in 32 Tln. Wasser (SCH., C. 1910 I, 1837). — $C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Zur Triboluminescenz vgl. VAN ECK, C. 1911 II, 343. — Salz der d-Gluconsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 188. — Salz der d-Galakturonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_{10}O_7$ s. Ergw. Bd. III/IV, S. 307. — Salz des N-Benzyl-opiansäure-isoxims $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{17}H_{17}O_5N + 3H_2O$ s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 463. — Salz der Methylphenylphosphinsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_9O_2P + 2H_2O$ s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 425. — Salz der d-Corydalin-sulfonsäure. Blättchen. Sehr schwer löslich in verd. Alkohol (GADAMER, Ar. 254, 301).

Cinchoniretin $C_{19}H_{22}ON_2$ s. S. 161 bei Oxyhydrocinchonin.

Funktionelle Derivate des Cinchonins.

O-Acetyl-cinchonin $C_{21}H_{24}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_6N$ *(S. 434)*. F: 51—53° (HILDITCH, Soc. 99, 238). $[\alpha]_D^{20}$: +108,5° (Chloroform; c = 2) (H., Soc. 99, 233).

O-Benzoyl-cinchonin $C_{26}H_{26}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_6N$ *(S. 434)*. F: ca. 104—105° (HILDITCH, Soc. 99, 239). $[\alpha]_D^{20}$: —27,8° (Chloroform; c = 2) (H., Soc. 99, 233).

O-Benzolsulfonyl-cinchonin $C_{25}H_{26}O_3N_2S = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. *B.* Aus Cinchonin und Benzolsulfochlorid in siedendem Benzol (HILDITCH, Soc. 99, 239). — Krystalle (aus Äther). Fast unlöslich in Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +62,2° (Chloroform; c = 2) (H., Soc. 99, 233).

Cinchonin-Chld-hydroxymethylat $C_{20}H_{26}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$ *(S. 434)*. *B.* Das Pikrat entsteht aus Cinchonin und 2.4.6-Trinitro-anisol in warmem Alkohol (KOHN, GRAUER, M. 34, 1754). — Chlorid $C_{20}H_{25}ON_2\cdot Cl + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 270° (JACOBS, HEIDELBERGER, Am. Soc. 41, 2092). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Wasser, fast unlöslich in Aceton. $[\alpha]_D^{20,5}$: +225,1° (Wasser; c = 1,5). Schmeckt schwach bitter. — Bromid $C_{20}H_{25}ON_2\cdot Br + H_2O$. F: 261° bis 262°; Absorptionsspektrum in Alkohol und bei Gegenwart von 1 Äquivalent HBr in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, Soc. 99, 1261. — Pikrat $C_{20}H_{25}ON_2\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich bei 239—241° (K., G.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Cinchonin-Ch-hydroxyäthylat $C_{21}H_{28}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N(C_2H_5)\cdot OH$ *(S. 436)*. — Jodid $C_{21}H_{27}ON_2\cdot I$. Absorptionsspektrum in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, Soc. 99, 1261.

Cinchonin-bis-hydroxyäthylat $C_{23}H_{34}O_3N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N(C_2H_5)\cdot OH$ *(S. 436)*. — Dijodid $C_{23}H_{32}ON_2\cdot I_2 + H_2O$. Absorptionsspektrum in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, Soc. 99, 1261.

Cinchonin-Chld-hydroxybenzylat $C_{26}H_{30}O_2N_2 = (HO)(C_6H_5\cdot CH_2)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$ *(S. 436)*. — Chlorid $C_{26}H_{29}ON_2\cdot Cl$. F: ca. 280° (Zers.) (JACOBS, HEIDELBERGER, Am. Soc. 41, 2093). Schwer löslich in heißem Aceton und Chloroform. $[\alpha]_D^{23}$: +164,8° (Wasser; c = 0,7).

N(Chld)-[Aminoformyl-methyl]-cinchoniniumhydroxyd $C_{21}H_{27}O_3N_3 = (HO)(H_2N\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$. *B.* Das Jodid entsteht aus Cinchonin und Jodessigsäureamid in siedendem Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, Am. Soc. 41, 2093). — Chlorid $C_{21}H_{26}O_2N_3\cdot Cl + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 110—120° (unter Wasser-Abgabe), wasserfrei bei 195° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aceton. $[\alpha]_D^{25}$: +174,2° (Wasser; c = 1). — Jodid $C_{21}H_{26}O_2N_3\cdot I + 2H_2O$. Tafeln und Nadeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz erweicht von 145° an, färbt sich bei höherem Erhitzen dunkel und zersetzt sich bei ca. 190°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser.

b) ***[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol vom Schmelzpunkt 202°, Cinchonidin*** $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel I auf S. 132 *(S. 437)*. Optische Eigenschaften der Krystalle: WRIGHT, Am. Soc. 38, 1655; WHERRY, YANOVSKY, Am. Soc. 40, 1065. 1 Tl. Cinchonidin löst sich bei 20° in 20 Tln. 95%igem Alkohol (WH., Y., Am. Soc. 40, 1072). Bei 25° löst sich 1 g Cinchonidin in 4800 cm³ Wasser (SCHAEFER, C. 1910 I, 1837), in 25 cm³ Alkohol, 17 cm³ Methanol, 900 cm³ Benzol, in 3,5 cm³ Chloroform, in 22 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Benzol und in 9 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Methanol und 4 Vol. Benzol (SCH., C. 1913 II, 1828). Bei 20—25° lösen 100 g Pyridin 7,78 g, 100 g 50%iges wäßriges Pyridin 10,0 g Cinchonidin (DEHN, Am. Soc. 39, 1400). $[\alpha]_D^{16}$: —86,2°

(Chloroform; c = 1); $[\alpha]_D^{15}$: —111,0° (99°/₀iger Alkohol; c = 0,9) (RABE, *A.* **373**, 100); $[\alpha]_D^{20}$: —109,2° („absol." Alkohol; p = 1) (WH., Y., *Am. Soc.* **40**, 1065), —108,8° (97,5°/₀iger Alkohol; c = 3,4), —110,9° (97,5°/₀iger Alkohol; c = 0,6), —112,6° (99,5°/₀iges Methanol; c = 3), —115,1° (99,5°/₀iges Methanol; c = 0,3) (RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 392); $[\alpha]_D^{15}$: —163,3° (1 Mol Base + 1,5 Mol HCl oder HNO_3 in Wasser; c = 0,7), —186° (1 Mol Base + 2,2 Mol HCl oder HNO_3 in Wasser; c = 0,7) (BIDDLE, WATSON, *Am. Soc.* **39**, 972). Einfluß von Cinchonidin-nitrat und von Ammoniak, Aminen, Phenylhydrazin, Piperidin und Piperazin auf das Drehungsvermögen des Cinchonins in alkoholischer und methylalkoholischer Lösung: RI., V., *Ph. Ch.* **77**, 396, 400. Absorptionsspektrum bei Gegenwart von 1 und 2 Mol HCl in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **99**, 1261. Konduktometrische Titration mit Salzsäure: GOUBAU, *C.* **1914** II, 172; mit Kieselwolframsäure: DUTOIT, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* **14**, 359.

Die Umlagerung von Cinchonidin in Cinchotoxin erfolgt auch beim Erhitzen mit Essigsäure oder Ameisensäure, aber nicht beim Erhitzen mit Salzsäure (RABE, *B.* **45**, 2929; BIDDLE, BUTZBACH, *Am. Soc.* **37**, 2082). Geschwindigkeit der Umlagerung durch Essigsäure und Ameisensäure: BI., *Am. Soc.* **37**, 2096; **38**, 906. Cinchonidin gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in salzsaurer Lösung Hydrocinchonidin (S. 127) (SKITA, *B.* **45**, 3317). Einw. von trocknem Chlor: BURACZEWSKI, ZBIJEWSKI, *C.* **1910** II, 1931. Cinchonidin liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,5) im Rohr auf 110° Hydrobromcinchonidin (S. 127) (LÉGER, *C. r.* **169**, 68; *Bl.* [4] **25**, 571). Gibt beim Erhitzen mit 74°/₀iger Schwefelsäure auf 100° Apocinchonidin (S. 131) und geringe Mengen Sulfonsäuren (PANETH, *M.* **32**, 269), beim Kochen mit 50°/₀iger Schwefelsäure Apocinchonidin, β-Cinchonidin (S. 131) und Oxyhydrocinchonidin (S. 161) (LÉ.). — Einw. von Cinchonidin auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 311. — Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von 4-Nitro-phenylpropiolsäure: GRUTTERINK, *Fr.* **51**, 223.

Salze und additionelle Verbindungen des Cinchonidins.

$C_{19}H_{22}ON_2 + HCl + H_2O$. Das wasserfreie Salz erweicht bei raschem Erhitzen bei 160° bis 170° und schmilzt unter langsamer Zersetzung bei 242° (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 819). 1 Tl. löst sich in 21 Tln. Wasser von 25° (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837). Veränderung der Oberflächenspannung der wäßr. Lösung durch Soda-Lösung: TRAUBE, *Bio. Z.* **42**, 477; durch Kalilauge: BERCZELLER, SEINER, *Bio. Z.* **84**, 87. $[\alpha]_D^{20}$: —117,6° (Wasser; c = 1,2) (H., J.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + H_2O$. Löslich in 1,6 Tln. Wasser von 25° (SCH., *C.* **1910** I, 1837). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HBr + aq$. Löslich in 60 Tln. Wasser von 25° (SCH., *C.* **1910** I, 1837). — Dihydrobromid. Löslich in 7 Tln. Wasser von 25° (SCH., *C.* **1910** I, 1837). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4 + aq$. 1 g löst sich bei 25° in 92 cm³ Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837), in 150 cm³ Alkohol, 3,5 cm³ Methanol, 650 cm³ Chloroform, in 5 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Chloroform, in 65 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Benzol, in 5 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Methanol und 4 Vol. Chloroform und in 21 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Methanol und 4 Vol. Benzol; unlöslich in Benzol (SCH., *C.* **1913** II, 1828). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HNO_3 + H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$: —108,4° (Alkohol; c = 4), —111,8° (Alkohol; c = 0,4), —111,4° (Methanol; c = 4), —116,6° (Methanol; c = 0,4) (RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 392). Einfluß von freiem Cinchonidin und von Ammoniak, Ammoniumnitrat, Aminen, Phenylhydrazin, Piperidin und Piperazin auf das Drehungsvermögen in Alkohol und Methanol: R., V. — Über ein Salz $C_{19}H_{22}ON_2 + Hg(NO_2)_2$ oder $2C_{19}H_{22}ON_2 + 3Hg(NO_2)_2$ vgl. RÂY, *Soc.* **111**, 508. — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + SbCl_5 + H_2O$. Gelbliche Krystalle (THOMSEN, *C.* **1911** I, 1515; *J. pr.* [2] **84**, 417).

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_6$. Rhombische Krystalle (WHERRY, YANOVSKY, *Am. Soc.* **40**, 1065). Brechungsindices der Krystalle: WH., Y. $[\alpha]_D^{20}$: —87,0° (absol. Alkohol; p = 1). — Salz der rechtsdrehenden Phenyl-p-tolyl-essigsäure s. Ergw. Bd. IX, S. 286. — Salz des Bernsteinsäure-mono-l-sek.-butylesters $C_{19}H_{22}ON_2 + C_8H_{14}O_4$ s. Ergw. Bd. II, S. 264. — Salz des sauren [d-Methylbutyl-carbinol]-succinats $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{10}H_{18}O_4$ s. Ergw. Bd. II, S. 264. — Salz des sauren [d-Methylisobutylcarbinol]-succinats $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{10}H_{18}O_4$ s. Ergw. Bd. II, S. 264. — Salz des sauren [l-Äthylphenylcarbinol]-succinats $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{13}H_{16}O_4$ s. Ergw. Bd. VI, S. 250. — Salz des sauren [l-Methyl-tert.-butyl-carbinol]-phthalats $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{14}H_{18}O_4$ s. Ergw. Bd. IX, S. 352. — Salz des sauren [l-Methyl-n-amyl-carbinol]-phthalats $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{15}H_{20}O_4$ s. Ergw. Bd. IX, S. 353. — Salz des sauren [l-Äthyl-n-hexyl-carbinol]-phthalats $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{17}H_{24}O_4$ s. Ergw. Bd. IX, S. 354. — Salz des sauren [l-Methyl-β-phenäthyl-carbinol]-phthalats $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{18}H_{18}O_4$ s. Ergw. Bd. IX, S. 362. — Salz des sauren [l-ac. Tetrahydro-β-naphthyl]-phthalats $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{18}H_{16}O_4$ s. Ergw. Bd. IX, S. 362. — Salicylat $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_6O_3$. Löslich in 1320 Tln. Wasser von 25° (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837). — Salz der 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{14}H_{15}O_3N_3S$. Gelbe Nadeln und Tafeln. F: 155° (STARK, DEHN, *Am. Soc.* **40**, 1578). Sehr schwer löslich in Wasser.

— Salz der Methylphenylphosphinsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_9O_2P + 4H_2O$ s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 425. — Salze des inaktiven und des linksdrehenden Äthyl-propyl-benzyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilans s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 529, 530.

O-Acetyl-cinchonidin $C_{21}H_{24}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_6N$ *(S. 444).* F: 47—49° (HILDITCH, *Soc.* **99**, 238). $[\alpha]_D^{20}$: +12,9° (Chloroform; c = 2) (H., *Soc.* **99**, 233).

O-Benzoyl-cinchonidin $C_{26}H_{26}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. *B.* Aus Cinchonidin und Benzoylchlorid in siedendem Benzol (HILDITCH, *Soc.* **99**, 239). — Nadeln (aus Äther). F: 183°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +98,7° (Chloroform; c = 2) (H., *Soc.* **99**, 233).

O-Benzolsulfonyl-cinchonidin $C_{25}H_{26}O_3N_2S = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. *B.* Aus Cinchonidin und Benzolsulfochlorid in siedendem Benzol (HILDITCH, *Soc.* **99**, 239). — Nadeln (aus Benzol). F: 166°. $[\alpha]_D^{20}$: +11,4° (Chloroform; c = 2) (H., *Soc.* **99**, 233).

Cinchonidin-Chld-hydroxymethylat $C_{20}H_{26}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$ *(S. 445).* — Chlorid $C_{20}H_{25}ON_2\cdot Cl + H_2O$ oder $C_{20}H_{25}ON_2\cdot Cl + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt wasserfrei bei 232—233° (Zers.), wasserhaltig bei ca. 212° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2094). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol und Chloroform, schwer in Aceton. $[\alpha]_D^{26}$: = —142,7° (Wasser; c = 1,5).

N(Chld)-[Aminoformyl-methyl]-cinchonidiniumhydroxyd $C_{21}H_{27}O_3N_3 = (HO)(H_2N\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$. — Chlorid $C_{21}H_{26}O_2N_3\cdot Cl$. *B.* Durch Umsetzen von Cinchonidin mit Jodessigsäureamid in Chloroform und Behandeln des entstandenen Jodids mit Silberchlorid in verd. Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2093). Amorph. Erweicht beim Erhitzen unter Gelbfärbung und schmilzt bei ca. 190°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol und Chloroform, schwer in Aceton. $[\alpha]_D^{22,5}$: —112,5° (Wasser; c = 1,4).

5. **Methyl-[5-vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, C-Methyl-cinchonin** $C_{20}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cinchoninon (Syst. No. 3572) und Methylmagnesiumjodid in Äther (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 279012; *C.* **1914** II, 1135; *Frdl.* **12**, 751). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus wasserhaltigem Äther oder verd. Alkohol). F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{20}H_{24}ON_2 + HCl$. Krystallinisches Pulver (aus Wasser). F: 270°.

CH₂:CH·HC—CH—CH₂ | CH₂ | CH₂ | H₂C—N—CH·C(CH₃)(OH)·C₉H₆N

10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}ON_2$.

1. **4-[4-Oxy-phenyl]-cinnolin** $C_{14}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-[4-Methoxy-phenyl]-cinnolin durch Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure (STOERMER, GAUS, *B.* **45**, 3108). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 230°. Sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin. Löslich in Natronlauge mit dunkelgelber Farbe. — Natriumsalz. Gelbe Krystalle. F: 85°. — $C_{14}H_{10}ON_2 + H_2SO_4$. Blättchen (aus Alkohol). F: 210°. — $2C_{14}H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 252°.

4-[4-Methoxy-phenyl]-cinnolin $C_{15}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-[4-Methoxy-phenyl]-α-[2-amino-phenyl]-äthylen bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure (STOERMER, GAUS, *B.* **45**, 3107). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 85°. Schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $C_{15}H_{12}ON_2 + HCl + H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 215°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{12}ON_2 + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. F: 211° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. — Nitrat. Dunkelgelbe Nadeln. F: 151—152°. — $C_{15}H_{12}ON_2 + AgNO_3$. Gelbe Nadeln. F: 250° (Zers.). Schwer löslich. — $C_{15}H_{12}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbliches Pulver. F: 120° (Zers.). — $2C_{15}H_{12}ON_2 + 2HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 100°. — Chloroplatinat. Braungelbe Krystalle. Zersetzt sich von 200° an. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 150°.

4-[4-Methoxy-phenyl]-cinnolin-mono-hydroxymethylat $C_{16}H_{16}O_2N_2 = NC_8H_5(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 4-[4-Methoxy-phenyl]-cinnolin durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (STOERMER, GAUS, *B.* **45**, 3108). —

Chlorid. Hellgelb. F: 190° (Zers.). — Jodid $C_{16}H_{15}ON_2 \cdot I$. Rotbraune Nadeln (aus Methanol). Zersetzt sich bei 220°.

2. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}ON_2$.

1. ***5 (bezw. 3)-Phenyl-3 (bezw. 5)-[3-oxy-phenyl]-pyrazol*** $C_{15}H_{12}ON_2$ =
$\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot OH\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{==}C\cdot C_6H_4\cdot OH\\ C_6H_5\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}H\end{array}$.

1.3-Diphenyl-5-[3-methoxy-phenyl]-pyrazol $C_{22}H_{18}ON_2$ = $\begin{array}{l}HC\text{==}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}\cdot C_6H_5\end{array}$.
B. Aus 1.3-Diphenyl-5-[3-methoxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin durch wiederholtes Eindampfen mit Permangnat-Lösung (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 335). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

2. ***5 (bezw. 3)-Phenyl-3 (bezw. 5)-[4-oxy-phenyl]-pyrazol*** $C_{15}H_{12}ON_2$ =
$\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot OH\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{==}C\cdot C_6H_4\cdot OH\\ C_6H_5\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}H\end{array}$.

5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol $C_{16}H_{14}ON_2$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$
bezw. desmotrope Form *(S. 447)*. *B.* Aus ω-[α-Oxy-anisal]-acetophenon durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2792). Aus 4-Oxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin durch Kochen mit Eisessig oder mit alkoh. Alkalilauge (J.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Eisessig, Benzol und Aceton.

1.5-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol $C_{22}H_{18}ON_2$ = $\begin{array}{l}HC\text{————}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$. *B.* Aus ω-[α-Oxy-anisal]-acetophenon oder aus α-Phenyl-α'-anisoyl-äthylenoxyd durch Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2786, 2792). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, leicht in Benzol, Eisessig und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol. — Gibt mit Brom in Eisessig 4-Brom-1.5-diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol.

1-Acetyl-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol $C_{18}H_{16}O_2N_2$ = $\begin{array}{l}HC\text{————}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$. *B.* Aus 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2792). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. Ziemlich schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

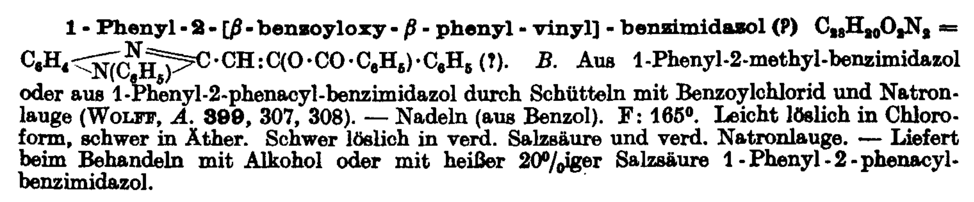
4-Brom-1.5-diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol $C_{22}H_{17}ON_2Br$ = $\begin{array}{l}BrC\text{————}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$. *B.* Aus 1.5-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol bei der Einw. von Brom in Eisessig (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2793). — Nadeln (aus benzolhaltigem Alkohol). F: 149°. Schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

3. ***2-Oxy-4.5-diphenyl-imidazol*** $C_{15}H_{12}ON_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{—}N\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\end{array}\!\!>\!C\cdot OH$ ist desmotrop mit 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2), Syst. No. 3572.

2-Methylmercapto-4.5-diphenyl-imidazol $C_{16}H_{14}N_2S$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{—}N\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\end{array}\!\!>\!C\cdot S\cdot CH_3$ *(S. 447)*. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Mercapto-4.5-diphenyl-imidazols (Syst. No. 3572) beim Behandeln mit Dimethylsulfat (BILTZ, KREBS, *A.* **391**, 196).

Bis-[4.5-diphenyl-imidazyl-(2)]-disulfid $C_{30}H_{22}N_4S_2$ = $\left[\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{—}N\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\end{array}\!\!>\!C\cdot S\text{—}\right]_2$ *(S. 447)*. *B.* Aus 2-Mercapto-4.5-diphenyl-imidazol durch 4-stündiges Kochen mit 3%iger Salpetersäure, neben 4.5-Diphenyl-imidazol (BILTZ, KREBS, *A.* **391**, 203). — F: 262°. — Gibt bei weiterem Kochen mit verd. Salpetersäure 4.5-Diphenyl-imidazol.

4. ***2-[β-Oxy-β-phenyl-vinyl]-benzimidazol*** $C_{15}H_{12}ON_2$ = $C_6H_4{<}^{N}_{NH}{>}C\cdot CH:C(OH)\cdot C_6H_5$.



1-Phenyl-2-[β-benzoyloxy-β-phenyl-vinyl]-benzimidazol (?) $C_{28}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4\langle{}^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C\cdot CH:C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus 1-Phenyl-2-methyl-benzimidazol oder aus 1-Phenyl-2-phenacyl-benzimidazol durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (WOLFF, *A.* **399**, 307, 308). — Nadeln (aus Benzol). F: 165°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther. Schwer löslich in verd. Salzsäure und verd. Natronlauge. — Liefert beim Behandeln mit Alkohol oder mit heißer 20%iger Salzsäure 1-Phenyl-2-phenacyl-benzimidazol.

5. ***2-[4-Oxy-styryl]-benzimidazol*** $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

5 (bezw. 6)-Nitro-2-[4-oxy-styryl]-benzimidazol $C_{15}H_{11}O_3N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 5(bezw. 6)-Nitro-2-methyl-benzimidazol durch Kochen mit 4-Oxy-benzaldehyd in

I. $O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{N}_{NH}\rangle C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ II. $O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

Essigsäureanhydrid (KYM, JURKOWSKI, *B.* **49**, 2694). — Orangerote Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Löslich in verd. Natronlauge mit rotgelber Farbe.

3. **2-Methyl-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-chinoxalin** $C_{16}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-2.5-dimethyl-cumaranon und o-Phenylendiamin in siedendem Eisessig (v. AUWERS, MÜLLER, *B.* **50**, 1160). — Nadeln (aus Methanol). F: 194—195°. Löslich in Benzol sowie in Alkalilaugen, Salzsäure und Schwefelsäure mit gelber Farbe.

[Formel: Chinoxalin mit $\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ und $\cdot CH_3$]

2-Methyl-3-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-chinoxalin $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{N:C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3}_{N:C\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2-Methyl-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-chinoxalin durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (v. AUWERS, MÜLLER, *B.* **50**, 1160). Aus Methyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-diketon durch Kochen mit o-Phenylendiamin in Eisessig (v. AU., M.). — Nädelchen (aus verd. Methanol). F: 96—97°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in Mineralsäuren mit gelber Farbe.

4. **2-Isopropyl-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-chinoxalin** $C_{18}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-cumaranon und o-Phenylendiamin in siedendem Eisessig (v. AUWERS, MÜLLER, *B.* **50**, 1170). — Nadeln (aus Benzol). F: 161—162°.

[Formel: Chinoxalin mit $\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ und $\cdot CH(CH_3)_2$]

5. **5-Vinyl-2-[6-oxy-lepidyliden]-chinuclidin, [5-Vinyl-chinuclidyliden-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-methan, Oxycinchen** $C_{19}H_{20}ON_2$, Formel III (R=H).

III. [Formel: $CH_2:CH\cdot HC$—CH—CH_2; CH_2; CH_2; H_2C—N—$C:CH\cdot$ Chinolyl mit OR]

Methyläther, Chinen $C_{20}H_{22}ON_2$, Formel III (R = CH_3) (*S. 449*). Fluoresciert in schwefelsaurer Lösung im Sonnenlicht hellgrün (RABE, MARSCHALL, *A.* **382**, 364).

11. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_2$.

1. **3-[δ-Phenyl-α.γ-butadienyl]-5-[4-oxy-phenyl]-Δ²-pyrazolin**
$C_{19}H_{18}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_4\cdot OH \\ C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot NH \end{matrix}$.

1-Phenyl-3-[δ-phenyl-α.γ-butadienyl]-5-[4-methoxy-phenyl]-Δ²-pyrazolin $C_{26}H_{24}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus α-Anisal-α′-cinnamal-aceton durch Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (BAUER, DIETERLE, *B.* **44**, 2699). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 155—156°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung fluoresciert grün. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe. — Liefert bei wiederholtem Eindampfen mit Permanganat-Lösung 1-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(3) und Benzoesäure.

2. **α-Oxy-α-phenyl-γ-[3-äthyl-piperidyl-(4)]-α-[chinolyl-(4)]-propan** $C_{25}H_{30}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

α-Oxy-α-phenyl-γ-[3-(α.β-dibrom-äthyl)-piperidyl-(4)]-α-[chinolyl-(4)]-propan, Dibromid des Phenylcinchotoxols $C_{25}H_{28}ON_2Br_2 = NC_5H_9(CHBr\cdot CH_2Br)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C_9H_6N$. *B.* Aus Phenylcinchotoxol (S. 141) bei der Einw. von Brom in Chloroform (COMANDUCCI, *C.* **1910** I, 1886). — Pulver. Sintert bei 150°, F: 195°.

12. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}ON_2$.

1. **3-Oxy-1.2-benzo-phenazin, α-Naphtheurhodol** $C_{16}H_{10}ON_2$, Formel I.

3-Methylmercapto-1.2-benzo-phenazin $C_{17}H_{12}N_2S$, Formel II. *B.* Aus 4-Methylmercapto-naphthochinon-(1.2) durch Erwärmen mit o-Phenylendiamin in Eisessig (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 645). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, Benzin und Eisessig, die Lösungen fluorescieren gelbgrün. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe.

2. **Oxy-Verbindungen** $C_{17}H_{12}ON_2$.

1. *2-[2-Oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]* $C_{17}H_{12}ON_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 3-[4-Oxy-anilino]-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] (s. u.) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 30). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 280°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Pyridin, sehr schwer in Wasser.

3-Anilino-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{23}H_{17}ON_3 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(NH\cdot C_6H_5)}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1-Benzolazo-N-salicylal-naphthylamin-(2) beim Erhitzen auf 100—110° oder beim Erwärmen mit Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 20). — Bildet ein Nitrosamin (gelbe Prismen).

3-o-Toluidino-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{24}H_{19}ON_3 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1-o-Toluolazo-naphthylamin-(2) durch Erwärmen mit Salicylaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin auf 60° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 116). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 194—195°. Schwer löslich in Alkohol.

3-p-Toluidino-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{24}H_{19}ON_3 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1-p-Toluolazo-naphthylamin-(2) durch Erhitzen mit Salicylaldehyd bei Gegenwart von Eisessig auf dem Wasserbad oder aus 1-p-Toluolazo-N-salicylal-naphthylamin-(2) durch Erhitzen mit Alkohol, Eisessig, Ameisensäure, alkoh. Salzsäure oder Pyridin (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 107). — Krystalle (aus Methanol, Alkohol oder Eisessig). Färbt sich von ca. 185° an dunkel; F: 192° (Zers.). Schwer löslich in wäßriger, leicht in wäßrig-alkoholischer Kalilauge.

3-[4-Oxy-anilino]-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{23}H_{17}O_2N_3 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(NH\cdot C_6H_4\cdot OH)}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus [Naphthylamin-(2)]-⟨1azo4⟩-phenol durch Kochen mit Salicylaldehyd in Methanol bei Gegenwart von Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 276°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Pyridin. — Gibt ein gelbes Nitrosamin. Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° 2-[2-Oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol].

3-[3-Carboxy-anilino]-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{24}H_{17}O_3N_3$ $= C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Benzoesäure-⟨3azo1⟩-naphthylamin-(2) durch Kondensation mit Salicylaldehyd (O. Fischer, *J. pr.* [2] 107 [1924], 34). — Krystalle (aus Pyridin + Essigsäure). F: 232°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3-[3-Carboxy-phenylnitrosamino]-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{24}H_{16}O_4N_4 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N[N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich von ca. 110° an (O. Fischer, *J. pr.* [2] 107 [1924], 34).

3-[Acetylanilino]-2-[2-acetoxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{27}H_{21}O_3N_3$ $= C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N[N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5]}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Anilino-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Benzol (O. Fischer, *J. pr.* [2] 107 [1924], 21). — Tafeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 169°.

3-[Acetyl-p-toluidino]-2-[2-acetoxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{28}H_{23}O_3N_3 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N[N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3]}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-p-Toluidino-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (O. Fischer, *J. pr.* [2] 104 [1922], 108). — Krystalle (aus Benzol). F: ca. 180° (Zers.). Ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

2. ***2-[4-Oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]*** $C_{17}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II.

I. (N, NH, $C\cdot C_6H_4\cdot OH$) II. (NH, N, $C\cdot C_6H_4\cdot OH$)

3-Anilino-2-[4-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{23}H_{17}ON_3$ $= C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(NH\cdot C_6H_5)}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) durch Erwärmen mit 4-Oxy-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Eisessig auf dem Wasserbad (O. Fischer, *J. pr.* [2] 107 [1924], 21). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). Zersetzt sich bei 233°. Schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge.

3-o-Toluidino-2-[4-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{24}H_{19}ON_3$ $= C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1-o-Toluolazo-naphthylamin-(2) durch Kochen mit 4-Oxy-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Eisessig (O. Fischer, *J. pr.* [2] 104 [1922], 116). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 228°. Löslich in warmer Alkalilauge.

3-Phenylnitrosamino-2-[4-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{23}H_{16}O_2N_4 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N[N(NO)\cdot C_6H_5]}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 3-Anilino-2-[4-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] durch Einw. von Natriumnitrit und Eisessig (O. Fischer, *J. pr.* [2] 107 [1924], 21). — Hellgelbe Krystalle. Färbt sich von 160° an dunkel, zersetzt sich gegen 200°.

3-o-Tolylnitrosamino-2-[4-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{24}H_{18}O_2N_4 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N[N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3]}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (O. Fischer, *J. pr.* [2] 104 [1922], 117). — Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 100°.

3-[Acetylanilino]-2-[4-acetoxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{27}H_{21}O_3N_3 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N[N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5]}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Anilino-2-[4-oxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] mit Acetanhydrid und etwas Benzol (O. Fischer, *J. pr.* [2] 107 [1924], 21). — Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 224°.

3-[Acetyl-o-toluidino]-2-[4-acetoxy-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{28}H_{23}O_3N_3 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N[N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3]}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (O. Fischer, *J. pr.* [2] 104 [1922], 117). — Krystalle. F: 208°.

3. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{14}ON_2$.

1. *1.1'-[α-Oxy-äthyliden]-diindolyl-(2.2')* $C_{18}H_{14}ON_2$ = $C_6H_4<^{CH}_{N}>C$——$C<^{CH}_{N}>C_6H_4$ (N<C(CH_3)(OH)>N). *B.* Aus Diindolyl-(2.2') durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 40—50° (MADELUNG, HAGER, *B.* 49, 2045). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 212°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2. *3.3'-[α-Oxy-äthyliden]-diindolyl-(2.2')* $C_{18}H_{14}ON_2$ = $C_6H_4<^{C}_{NH}>C$——$C<^{C}_{NH}>C_6H_4$ (C<C(CH_3)(OH)>C). *B.* Aus Diindolyl-(2.2') durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (MADELUNG, HAGER, *B.* 49, 2046). Aus dem Reaktionsprodukt von Diindolyl-(2.2') und Äthylmagnesiumbromid bei der Einw. von Acetylchlorid in Äther unter Kühlung (M., H.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Essigsäureanhydrid). F: 217°. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) und Eisessig 3.3'-Äthyliden-diindolinyl-(2.2') oder 3.3'-Äthenyl-{2-[indolyl-(2)]-4.5.6.7.8.9-hexahydro-indolenin} (S. 73) (M., H., *B.* 49, 2044, 2049).

4. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}ON_2$.

1. *5-Phenyl-3-[1-oxy-naphthyl-(2)]-Δ²-pyrazolin* $C_{19}H_{16}ON_2$ = H_2C——$CH\cdot C_6H_5$ / $HO\cdot C_{10}H_6\cdot C:N\cdot NH$.

1.5-Diphenyl-3-[1-oxy-naphthyl-(2)]-Δ²-pyrazolin $C_{25}H_{20}ON_2$ = H_2C——$CH\cdot C_6H_5$ / $HO\cdot C_{10}H_6\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Benzalaceto-naphthol-(1) durch Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* 35, 432). — Gelbliche Krystallkörner (aus Eisessig oder Benzol + Alkohol). F: 189° (Zers.). Löslich in Benzol, Ligroin und heißem Eisessig, schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in Natronlauge. Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine gelbliche, in konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

2. *6-Oxy-2'-β-phenäthyl-[pyridino-3'.4':2.3-indol]* $C_{19}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

HO· [Strukturformel] NH, N, $CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$

6-Methoxy-2'-β-phenäthyl-[pyridino-3'.4':2.3-indol], „Benzylharmin" $C_{20}H_{18}ON_2$ = $N_2C_{11}H_6(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Benzalharmins (S. 142) durch Kochen mit Zinkstaub in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 101, 1784). — Prismen (aus Methanol). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Methanol. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Fluoresciert in Lösung blau.

5. α-Oxy-α-phenyl-γ-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-α-[chinolyl-(4)]-propan, {β-[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-phenyl-[chinolyl-(4)]-carbinol, Phenylcinchotoxol $C_{25}H_{28}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 465*).

$CH_2:CH\cdot HC$—CH—CH_2 | CH_2 | CH_2 | H_2C—NH $CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot$ [Chinolyl] N

Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung in der Kälte Ameisensäure und bei 188° schmelzende, gelbliche Krystalle (COMANDUCCI, *C.* 1910 I, 1886). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in Chloroform entsteht „Chlorphenylcinchotoxyl" (S. 84) (C., *C.* 1910 I, 1887). — $C_{25}H_{28}ON_2 + 2HCl$. Zerfließliche Masse. Sintert bei 75°; F: 86—100°. $[\alpha]_D^{15}$: +21,1° (Wasser; c = 0,5). — $C_{25}H_{28}ON_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Täfelchen. Sintert bei 70°; F: 113—115°. — $C_{25}H_{28}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelb. Zersetzt sich oberhalb 200°. Unlöslich in der Kälte in Wasser, Alkohol und Essigsäure. — Pikrat $C_{25}H_{28}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver. F: 105°. — Tartrat $C_{25}H_{28}ON_2 + C_4H_6O_6 + 3^1/_2H_2O$. Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 240°.

O-Benzoyl-phenylcinchotoxol $C_{32}H_{32}O_2N_2$ = $HNC_5H_8(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. Rötliche Schuppen. F: 178° (Zers.) (COMANDUCCI, *C.* 1910 I, 1886).

Phenylcinchotoxol-hydroxymethylat $C_{26}H_{32}O_2N_2$ = $HNC_5H_8(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{26}H_{31}ON_2\cdot I$. Rotbraune Masse. F: 127—129° (COMANDUCCI, *C.* 1910 I, 1886).

N-Nitroso-phenylcinchotoxol $C_{25}H_{27}O_2N_3 = ON \cdot NC_5H_8(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_9H_6N$. — $C_{25}H_{27}O_2N_3 + HCl$. Schuppen (aus Aceton). F: 147—149°; zersetzt sich bei 150°; löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (COMANDUCCI, *C.* **1910** I, 1886).

13. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}ON_2$.

1. 6-Oxy-2'-styryl-[pyridino-3'.4':2.3-indol]

$C_{19}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

6-Methoxy-2'-styryl-[pyridino-3'.4':2.3-indol], Benzalharmin $C_{20}H_{16}ON_2 = N_2C_{11}H_6(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Harmin durch Kochen mit Benzaldehyd (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1782). — Gelbliche Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192° (P., R.), 194° (O. FISCHER, *B.* **47**, 105). Zeigt in Lösung blauviolette Fluorescenz (P., R.). — Färbt sich am Licht tiefer gelb (P., R.). Bei der Oxydation des Hydrochlorids in Pyridin mit Permanganat-Lösung bildet sich 6-Methoxy-[pyridino-3'.4':2.3-indol]-carbonsäure-(2') (Norharmincarbonsäure, Syst. No. 3690) (P., R.). — $C_{20}H_{16}ON_2 + HCl$ (bei 110°). Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Wasser (P., R.).

6-Methoxy-2'-[4-nitro-styryl]-[pyridino-3'.4':2.3-indol], [p-Nitro-benzal]-harmin $C_{20}H_{15}O_3N_3 = N_2C_{11}H_6(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Harmin durch Erhitzen mit 4-Nitro-benzaldehyd (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1783). — Rote Nadeln (aus Essigester). F: 266°. Schwer löslich.

2. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{16}ON_2$.

1. *2-[α-Oxy-benzhydryl]-benzimidazol (?)* $C_{20}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Benzilsäure oder Diphenylchloressigsäure auf 150—160° (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3494). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 221° bis 223°. Sehr schwer löslich in siedendem Benzol, ziemlich leicht in heißem Eisessig. Unlöslich in Kalilauge und in verd. Salzsäure. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

2. *2-[2-Oxy-benzhydryl]-benzimidazol* $C_{20}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von o-Phenylendiamin mit dem Lacton der 2-Oxy-diphenylessigsäure auf 120—130° (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 15). — Blättchen mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol) oder mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). F: 246—247°. In der Siedehitze ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Benzol, leichter in Eisessig. Löslich in verd. Kalilauge, schwer löslich in verd. Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — $AgC_{20}H_{15}ON_2$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{20}H_{16}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 216°.

3. 5 (bezw. 6)-Methyl-2-[α-oxy-benzhydryl]-benzimidazol(?) $C_{21}H_{18}ON_2$,

Formel I bezw. II. *B.* Durch Erhitzen von 3.4-Diamino-toluol mit Diphenylchloressigsäure auf 150—160° (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3495). — Prismen (aus verd. Alkohol) oder Nädelchen (aus Essigsäure). F: ca. 255°.

14. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}ON_2$.

1. 6-Oxy-[acenaphthyleno-1'.2':2.3-chinoxalin], 6-Oxy-2.3-peri-naphthylen-chinoxalin $C_{18}H_{10}ON_2$, Formel III.

6-Äthoxy-[acenaphthyleno-1'.2':2.3-chinoxalin]-hydroxy-phenylat-(4) $C_{26}H_{20}O_2N_2$, Formel IV. *B.* Das Chlorid entsteht aus Acenaphthenchinon und salzsaurem 3-Äthoxy-6-amino-diphenylamin in siedendem Eisessig bei Gegenwart von rauchender Salzsäure (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 855). — Chlorid. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Färbt Wolle gelb. — Nitrat $C_{26}H_{19}ON_2 \cdot NO_3$. Nadeln. Schwer löslich.

2. 5-Oxy-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{20}H_{14}ON_2$, Formel I.

7-Nitro-5-methoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{21}H_{15}O_3N_3$, Formel II. *B.* Aus 5-Nitro-2.3-diamino-anisol durch Kondensation mit Benzil (BORSCHE, *B.* **50**, 1348). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 207—208°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

3. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{16}ON_2$.

1. ***2-[2-Oxy-phenyl]-3-benzyl-chinoxalin*** $C_{21}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

2-[2-Methoxy-phenyl]-3-benzyl-chinoxalin $C_{22}H_{18}ON_2 = N_2C_8H_4(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus [2-Methoxy-phenyl]-benzyl-glyoxal durch Kondensation mit o-Phenylendiamin (JÖRLANDER, *B.* **50**, 418). — Prismen. F: 101,5°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

2. ***2-[4-Oxy-phenyl]-3-benzyl-chinoxalin*** $C_{21}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

2-[4-Methoxy-phenyl]-3-benzyl-chinoxalin $C_{22}H_{18}ON_2 = N_2C_8H_4(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-benzyl-glyoxal durch Kondensation mit o-Phenylendiamin in warmem Alkohol (JÖRLANDER, *B.* **50**, 410). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 137°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, sehr leicht in Benzol und Eisessig.

2-[4-Methoxy-phenyl]-3-[α-chlor-benzyl]-chinoxalin $C_{22}H_{17}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Chlor-β-oxy-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 643) beim Erwärmen mit Chromschwefelsäure in Essigsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit o-Phenylendiamin in Methanol (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2789). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

3. ***7-Oxy-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxalin*** $C_{21}H_{16}ON_2$, Formel III.

7-Methylmercapto-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{22}H_{18}N_2S$, Formel IV. *B.* Aus 5-Nitro-4-amino-2-methylmercapto-toluol durch Erwärmen mit Zinnchlorür-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Benzil in Eisessig (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* **45**, 1506). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 211—212°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol.

15. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}ON_2$.

1. 3′-Oxy-[dibenzo-1′.2′:1.2;1″.2″:3.4-phenazin], 4′-Oxy-[phenanthreno-9′.10′:2.3-chinoxalin] („4-Oxy-phenanthrophenazin") $C_{20}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-phenanthrenchinon durch Kochen mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol (J. SCHMIDT, SCHAIRER, *B.* **44**, 745). — Dunkelrote Krystalle. F: 233° (Zers.).

2. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{14}ON_2$.

1. ***6-Oxy-5-methyl-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 6-Oxy-5-methyl-[phenanthreno-9′.10′:2.3-chinoxalin]*** $C_{21}H_{14}ON_2$, Formel V.

7-Chlor-6-oxy-5-methyl-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 7-Chlor-6-oxy-5-methyl-[phenanthreno-9′.10′:2.3-chinoxalin] $C_{21}H_{13}ON_2Cl$, Formel VI. *B.* Aus 3-Chlor-5.6-diamino-2-oxy-toluol durch Kochen mit Phenanthrenchinon in Eisessig (ZINCKE, SCHÜRMANN, *A.* **417**, 244). — Blaßgelbe Nädelchen (aus wäßrig-alkoholischer Alkalilauge + Eisessig). F: 261°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Bildet gelbe Alkalisalze, die sich in Wasser mit gelbroter Farbe lösen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

2. *7-Oxy-6-methyl-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 7-Oxy-6-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]* $C_{21}H_{14}ON_2$, Formel I.

8-Chlor-7-oxy-6-methyl-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 8-Chlor-7-oxy-6-methyl-[phenanthreno-9'.10': 2.3-chinoxalin] $C_{21}H_{13}ON_2Cl$, Formel II. *B.* Aus 3-Chlor-4.5-diamino-2-oxy-toluol durch Kochen mit Phenanthrenchinon in Eisessig (ZINCKE, SCHÜRMANN, *A.* **417**, 249). — Bräunlichgelbe Blättchen (aus wäßrig-alkoholischer Natronlauge + Eisessig). F: 273°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Bildet gelbe Alkalisalze, die sich in Wasser mit braunroter Farbe lösen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe.

3. **3.3'-[4-Oxy-benzal]-bis-[2-methyl-indol]** $C_{25}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-indol und 4-Oxy-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure oder Piperidin (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2145). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 237°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Färbt sich beim Aufbewahren rot.

4. **α-Oxy-α-[naphthyl-(1)]-γ-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-α-[chinolyl-(4)]-propan, {β-[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-[naphthyl-(1)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, α-Naphthylcinchotoxol** $C_{29}H_{30}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 476*). — $C_{29}H_{30}ON_2 + 2HCl$. Rotbraune zerfließliche Masse. F: 71°; $[\alpha]_D^{15}$: +49,6° [1]) (COMANDUCCI, *C.* 1910 I, 1886). — $C_{29}H_{30}ON_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$. Gelbes lichtbeständiges Pulver. F: 144—145° (Zers.). — $C_{29}H_{30}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Amorphes gelbes Pulver. Zersetzt sich bei 330°. Unlöslich in kaltem Wasser. — Hydrochlorid-Pikrat $C_{29}H_{30}ON_2 + C_6H_3O_7N_3 + HCl$. Gelbe Kryställchen (aus Alkohol). F: 101° (Zers.).

Hydroxymethylat $C_{30}H_{34}O_2N_2$ = $HNC_5H_8(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_{10}H_7)(OH)\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{30}H_{33}ON_2\cdot I$. Rotbraune Masse. F: 140° (COMANDUCCI, *C.* 1910 I, 1886).

16. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{24}H_{18}ON_2$.

1. *2-[2-Oxy-benzhydryl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]* $C_{24}H_{18}ON_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Durch Erhitzen von Naphthylendiamin-(1.2) mit dem Lacton der 2-Oxy-diphenylessigsäure auf 120—140° (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 17). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 294—295°. Unlöslich in verd. Mineralsäuren, sehr schwer löslich in verd. Kalilauge. — Verändert sich beim Aufbewahren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgrüner Farbe.

2. *2-[2-Oxy-benzhydryl]-perimidin* $C_{24}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Lacton der 2-Oxy-diphenylessigsäure durch Erhitzen mit Naphthylendiamin-(1.8) auf 70—100° (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 18). — Täfelchen (aus Essigsäure). F: 295—297° (Zers.). Sehr schwer löslich in warmer verdünnter Kalilauge, unlöslich in verd. Mineralsäuren. — Verändert sich beim Aufbewahren.

[1]) Aus den Angaben des Originals: 0,105 g in Wasser zu 50 cm³ gelöst, l = 20 cm, α = +0° 25' berechnet sich jedoch $[\alpha]_D$ zu + 99,2°.

17. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}ON_2$.

1. 6-Oxy-2.3-[anthrylen-(1.9)]-chinoxalin $C_{22}H_{12}ON_2$, Formel I.

6-Äthoxy-2.3-[anthrylen-(1.9)]-chinoxalin-hydroxyphenylat-(4) $C_{30}H_{22}O_2N_2$, Formel II. *B.* Das Chlorid entsteht aus salzsaurem 3-Äthoxy-6-amino-diphenylamin durch Kondensation mit Aceanthrenchinon in Eisessig bei Gegenwart von rauchender Salzsäure (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 854). — Chlorid $C_{30}H_{21}ON_2\cdot Cl$. Dunkelgrüne, metallglänzende Masse (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol mit kochenilleroter Farbe. — Nitrat $C_{30}H_{21}ON_2\cdot NO_3$. Rotbraune Nadeln. Schwer löslich. Färbt Wolle unschön ponceaurot. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

2. 7′-Oxy-5.6-diphenyl-[naphtho-1′.2′:2.3-pyrazin], 5′-Oxy-2.3-diphenyl-[benzo-1′.2′:5.6-chinoxalin] $C_{24}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

5′-Methoxy-2.3-diphenyl-[benzo-1′.2′:5.6-chinoxalin] (Methoxy-diphenyl-naphthochinoxalin) $C_{25}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Aus dem Hydrochlorid des 7.8-Diamino-naphthol-(2)-methyläthers durch Kochen mit Benzil in Alkohol (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 43). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 168°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Wasser. Die Krystalle färben sich beim Übergießen mit konz. Salzsäure rot. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

3. Pseudobase des Isochinolinrots $C_{26}H_{20}ON_2$, Formel III.

N.N′-Benzal-[chinolin-(2)]-[isochinolin-(1)]-methincyaninchlorid (Isochinolinrot, in der Technik „Chinolinrot" genannt) $C_{26}H_{19}N_2\cdot Cl$, Formel IV oder V (*S. 478*). *B.* Zur Bildung aus Isochinolin, Chinaldin und Benzotrichlorid vgl. VONGERICHTEN, HOMANN, *B.* **45**, 3449. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure [Chinolyl-(2)]-[isochinolyl-(1)]-keton und Benzaldehyd (V., KRANTZ, *B.* **43**, 129; V., H.).

18. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}ON_2$.

Oxy-Verbindungen $C_{24}H_{14}ON_2$.

1. ***4″-Oxy-[(benzo-1′.2′:1.2)-(naphtho-2″.1″:3.4)-phenazin]*** („8-Oxy-chrysophenazin") $C_{24}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Oxy-chrysenchinon-(1.2) in heißem Eisessig auf Zusatz einer alkoh. o-Phenylendiamin-Lösung (BESCHKE, *A.* **384**, 187). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 292°. Schwer löslich in wäßriger, leicht in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge mit roter Farbe.

Äthyläther $C_{26}H_{18}ON_2 = N_2C_{24}H_{13}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Schütteln mit Diäthylsulfat in alkal. Lösung (BESCHKE, *A.* **384**, 187). Aus 8-Äthoxy-chrysenchinon-(1.2) durch Kondensation mit o-Phenylendiamin (B.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 215°.

Acetylderivat $C_{26}H_{16}O_2N_2 = N_2C_{24}H_{13}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Oxy-Verbindung (s. o.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (BESCHKE, *A.* **384**, 187). Aus 8-Acetoxy-chrysenchinon-(1.2) durch Kondensation mit o-Phenylendiamin (B.). — Gelbliche Nadeln. F: 252°.

Benzoylderivat $C_{31}H_{18}O_2N_2 = N_2C_{24}H_{13}\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Oxyverbindung (s. o.) durch Schütteln mit Benzoylchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung (BESCHKE, *A.* **384**, 187). Aus 8-Benzoyloxy-chrysenchinon-(1.2) durch Kondensation mit o-Phenylendiamin (B.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 270°.

2. *7'-Oxy-[(naphtho-1'.2':2.3)-(phenanthreno-9''.10'':5.6)-pyrazin], 5'''-Oxy-[tribenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4; 1'''.2''':5.6-phenazin]* $C_{24}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel (R=H).

7'-Methoxy-[(naphtho-1'.2':2.3)-(phenanthreno-9''.10'':5.6)-pyrazin], 7-Methoxy-1.2-naphthophenanthrazin $C_{25}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Aus dem Hydrochlorid des 7.8-Diamino-naphthol-(2)-methyläthers durch Kochen mit Phenanthrenchinon in Alkohol (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 44). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol). F: 271—272°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Färbt sich beim Übergießen mit konz. Salzsäure rot. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. Die grünlichgelbe Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Salzsäure rotgelb.

B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$.

4.5-Dioxy-3-methyl-pyrazol $C_4H_6O_2N_2$ = HO·C——C·CH_3 / HO·C·NH·N ist desmotrop mit 4.5-Dioxo-3-methyl-pyrazolidin, Syst. No. 3587.

2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

1. **2.5-Dioxy-pyrimidin** $C_4H_4O_2N_2$, Formel I.

2.5-Diäthoxy-pyrimidin $C_8H_{12}O_2N_2$, Formel II. *B.* Aus 2-Chlor-5-äthoxy-pyrimidin durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **37**, 2161). —

I. HO·⟨N, N⟩·OH II. C_2H_5·O·⟨N, N⟩·O·C_2H_5 III. C_2H_5·O·⟨N, N⟩·S·C_2H_5

Tafeln. F: 19°. Kp_{24}: 142°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Säuren, unlöslich in Alkalilaugen. — $C_8H_{12}O_2N_2 + HCl$. Nadeln. — $2C_8H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. F: 176° (Zers.).

5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_8H_{12}ON_2S$, Formel III. *B.* Aus 4-Chlor-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin durch Kochen mit Zinkstaub und verd. Alkohol (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **37**, 2157). Aus 5-Äthoxy-2-mercapto-pyrimidin durch Erhitzen mit Äthylbromid in alkoh. Kalilauge (J., J., *Am. Soc.* **37**, 2160). — Tafeln oder Prismen (aus Petroläther). F: 31—32°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — $C_8H_{12}ON_2S + HCl$. Prismen. F: 120—121°. — $2C_8H_{12}ON_2S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. F: 165—166°.

5-Äthoxy-2-carboxymethylmercapto-pyrimidin, S-[5-Äthoxy-pyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure $C_8H_{10}O_3N_2S$, Formel IV. *B.* Aus 5-Äthoxy-2-mercapto-pyrimidin durch Kochen mit Chloressigsäure in Wasser (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **37**, 2161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138°. Löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

Bis-[5-äthoxy-pyrimidyl-(2)]-disulfid $C_{12}H_{14}O_2N_4S_2$, Formel V. *B.* In geringer Menge aus 2-Chlor-5-äthoxy-pyrimidin durch Erhitzen mit Kaliumhydrosulfid-Lösung (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **37**, 2160). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 125°. Unlöslich in Alkalien und Säuren.

4-Chlor-5-äthoxy-2-methylmercapto-pyrimidin $C_7H_9ON_2ClS$, Formel VI (R = CH_3) *(S. 482).*

IV. C_2H_5·O·⟨N, N⟩·S·CH_2·CO_2H V. C_2H_5·O·⟨N, N⟩·S·S·⟨N, N⟩·O·C_2H_5 VI. C_2H_5·O·⟨Cl, N, N⟩·S·R

S. 482, Z. 7 v. u. statt „auf 120—130°" lies „bei 120—130° und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser".

4-Chlor-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_8H_{11}ON_2ClS$, Formel VI (R = C_2H_5) *(S. 482).* Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Alkohol 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin und eine bei 126—127° schmelzende Verbindung (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **37**, 2157).

2. **2.6-Dioxy-4-methyl-pyrimidin (4-Methyl-uracil)** $C_5H_6O_2N_2$, Formel I, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, Syst. No. 3588.

6-Oxy-2-alkylmercapto-4-methyl-pyrimidine, Formel II, sind desmotrop mit 2-Alkylmercapto-4-methyl-pyrimidonen-(6), Syst. No. 3635.

I. CH_3; HO· N ·OH II. CH_3; HO· N ·S·Alk III. CH_3; CH_2:CH·CH_2·O· N ·S·CH_3

6-Allyloxy-2-methylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_9H_{12}ON_2S$, Formel III. *B.* Aus 6-Oxy-2-methylmercapto-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635) bei der Einw. von Allylbromid und Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, HAGGARD, *Am. Soc.* **37**, 182). — Kp_{17}: 160° bis 164°. — Gibt bei der Einw. von Salzsäure 4-Methyl-uracil.

6-Methoxy-2-phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_{14}H_{14}O_2N_2S$, Formel IV (R = CH_3). *B.* Aus 6-Oxy-2-phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635) durch Erwärmen mit Benzylchlorid und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, MORAN, *Am. Soc.* **37**, 2593, 2597). — Nadeln (aus Essigester). F: 143—144°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 2.5-Diphenyl-1.4-dithiin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 625) und 4-Methyl-uracil.

IV. CH_3; R·O· N ·S·CH_2·CO·C_6H_5

6-Äthoxy-2-phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_{15}H_{16}O_2N_2S$, Formel IV (R = C_2H_5). *B.* Aus 6-Oxy-2-phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidin durch Erwärmen mit Äthylbromid und Natriummethylat- oder Natriumäthylat-Lösung oder durch Erwärmen mit Benzylchlorid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, MORAN, *Am. Soc.* **37**, 2595). — Prismen (aus Petroläther). F: 86—88°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther und Benzol. — Verbindung mit Essigester $2C_{15}H_{16}O_2N_2S + C_4H_8O_2$. Prismen (aus Essigester). F: 83,5°.

6-Phenacyloxy-2-phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_{21}H_{18}O_3N_2S$, Formel IV (R = C_6H_5·CO·CH_2). *B.* Bei der Einw. von ω-Brom-acetophenon auf die Natriumverbindung des 4-Methyl-2-thio-uracils (Syst. No. 3588) oder auf die Natriumverbindung des 6-Oxy-2-phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidins (Syst. No. 3635) in Alkohol (JOHNSON, MORAN, *Am.* **48**, 313). — Prismen (aus Alkohol). F: 118—119°. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit konz. Salzsäure 6-Oxy-2-phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidin, bei 2-stdg. Kochen 4-Methyluracil und 2.5-Diphenyl-1.4-dithiin (J., M.; vgl. J., M., KOHMANN, *Am. Soc.* **35**, 447).

3. **2.4-Dioxy-5-äthyl-pyrimidin (5-Äthyl-uracil)** $C_6H_8O_2N_2$, Formel V (R = H), ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-5-äthyl-tetrahydropyrimidin, Syst. No. 3588.

2.4-Dimethoxy-5-äthyl-pyrimidin $C_8H_{12}O_2N_2$, Formel V (R = CH_3). *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dimethoxy-5-äthyl-pyrimidin in Alkohol durch Reduktion mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure bei 60—70° (v. MERKATZ, *B.* **52**, 877). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 234° bis 236° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. — Beim Eindampfen mit Salzsäure erhält man 5-Äthyl-uracil.

V. O·R; C_2H_5· N ·O·R VI. O·CH_3; C_2H_5· Cl· N ·O·CH_3

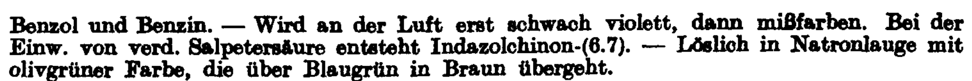
6-Chlor-2.4-dimethoxy-5-äthyl-pyrimidin $C_8H_{11}O_2N_2Cl$, Formel VI. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-5-äthyl-pyrimidin und 3 Mol Natriummethylat in Methanol bei 0° (v. MERKATZ, *B.* **52**, 876). — Nadeln. F: 33—34°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure in Alkohol bei 60—70° 2.4-Dimethoxy-5-äthyl-pyrimidin.

3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_7H_6O_2N_2$.

1. ***6.7-Dioxy-indazol*** $C_7H_6O_2N_2$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Durch Erwärmen von Indazolchinon-(6.7) (Syst. No. 3591) in Äther mit schwefliger Säure (FRIES, ROTH, *A.* **404**, 91). — Krystalle (aus Äther). Färbt sich beim Erhitzen erst violett, dann schwarz; ist bis 300° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in

VII. HO· —CH⋗N —NH / OH VIII. HO· =CH —N⋗NH / OH


Benzol und Benzin. — Wird an der Luft erst schwach violett, dann mißfarben. Bei der Einw. von verd. Salpetersäure entsteht Indazolchinon-(6.7). — Löslich in Natronlauge mit olivgrüner Farbe, die über Blaugrün in Braun übergeht.

2. ***2.5 (bezw. 2.6)-Dioxy-benzimidazol*** $C_7H_6O_2N_2$, Formel I bezw. II. I. $HO \cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C \cdot OH$ II. $HO \cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C \cdot OH$

1-Phenyl-6-äthoxy-2-acetylmercapto-benzimidazol $C_{17}H_{16}O_2N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3<^{N(C_6H_5)}_{N}>C \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-6-äthoxy-benzimidazolthion mit Natriumacetat und Acetanhydrid (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3849). — Nadeln (aus Eisessig). F: 163—164°. Schwer löslich in Alkohol.

1-p-Tolyl-6-äthoxy-2-acetylmercapto-benzimidazol $C_{18}H_{18}O_2N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3<^{N(C_6H_4 \cdot CH_3)}_{N}>C \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-p-Tolyl-6-äthoxy-benzimidazolthion mit Natriumacetat und Acetanhydrid (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3851). — Nadeln (aus Eisessig). F: 145°.

2. **5 (bezw. 6)-Oxy-2-[α-oxy-äthyl]-benzimidazol** $C_9H_{10}O_2N_2$, Formel III bezw. IV.

III. $HO \cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ IV. $HO \cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$

5 (bezw. 6)-Äthoxy-2-[α-oxy-äthyl]-benzimidazol $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Aminolactophenin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 210) mit Eisessig (MARON, BLOCH, *B.* **47**, 724). — Krystalle (aus Alkohol, Aceton oder Chloroform). F: 171—172°. Löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwerer löslich in heißem Wasser. Löslich in Säuren.

3. **4.5-Dioxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-Δ^2-imidazolin** $C_{11}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} HO \cdot (CH_3)C - N \\ HO \cdot (CH_3)C \cdot NH \end{matrix}>C \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Benzamidin und Diacetyl in Natriumacetat-Lösung (DIELS, SCHLEICH, *B.* **49**, 1713). — Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit Wasser wird Diacetyl abgespalten. Verhalten des Hydrochlorids bei der Einw. von Alkalilauge: D., SCH. Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,05) auf 100° das Hydrochlorid des 4-Oxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazolenins (S. 116). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in alkal. Lösung zu der Verbindung $C_6H_5 \cdot CH<\begin{matrix} O \cdot (CH_3)C - N \\ O \cdot (CH_3)C - NH \end{matrix}>C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4629). — $C_{11}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). Färbt sich von 140° an gelb, F: 165°. Schwer löslich in kaltem Wasser ohne Färbung. Die wäßr. Lösung schmeckt bitter.

4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

1. **2.4-Dioxy-chinazolin** $C_8H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-tetrahydrochinazolin, Syst. No. 3591.

(Formel: Chinazolin-Ring mit OH in 4- und 2-Stellung)

2.4-Dimethoxy-chinazolin $C_{10}H_{10}O_2N_2 = N_2C_8H_4(O \cdot CH_3)_2$ *(S. 486).* F: 74° (BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* **41**, 2061).

2. **4 (bezw. 5)-[3.4-Dioxy-phenyl]-imidazol** $C_9H_8O_2N_2 = \begin{matrix} (HO)_2C_6H_3 \cdot C - N \\ HC \cdot NH \end{matrix}>CH$ bezw. $\begin{matrix} (HO)_2C_6H_3 \cdot C \cdot NH \\ HC - N \end{matrix}>CH$.

4 (bezw. 5)-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-imidazol $C_{11}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C - N \\ HC \cdot NH \end{matrix}>CH$ bezw. $\begin{matrix} (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C \cdot NH \\ HC - N \end{matrix}>CH$. *B.* Aus 2-Mercapto-4 (bezw. 5)-[3.4-dimethoxy-phenyl]-imidazol (Syst. No. 3636) durch Erwärmen mit 10%iger Salpetersäure auf dem Wasserbad, durch Kochen mit alkoh. Äthylnitrit-Lösung oder durch Behandeln

mit überschüssiger alkoholischer Platinchlorid-Lösung (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1054). — $C_{11}H_{12}O_2N_2 + HNO_3$. Gelbliche Prismen (aus Methanol). F: 132° (Zers.). — $C_{11}H_{12}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Rote Prismen (aus Alkohol). F: 153° (Zers.). — $2C_{11}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 217° (Zers.). — Pikrat $C_{11}H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbliches Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 250°.

3. 4 (bezw. 5) - [4.5 - Dioxy - 2 - methyl - phenyl] - imidazol $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $(HO)_2(CH_3)C_6H_2 \cdot C{-}N{=}CH{-}NH{-}CH$ (HC·NH) bezw. $(HO)_2(CH_3)C_6H_2 \cdot C \cdot NH \cdot CH{=}N \cdot CH$ (HC—N) .

4 (bezw. 5) - [4.5 - Dimethoxy - 2 - methyl - phenyl] - imidazol $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3 \cdot O)_2(CH_3)C_6H_2 \cdot C{-}N{=}CH{-}NH{-}CH$ (HC·NH) bezw. $(CH_3 \cdot O)_2(CH_3)C_6H_2 \cdot C \cdot NH \cdot CH{=}N \cdot CH$ (HC—N). *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1056). — $C_{12}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Rote Prismen (aus Methanol). F: 179° (Zers.). — $2C_{12}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Blättchen (aus Methanol). F: 228° (Zers.). — Pikrat $C_{12}H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 250°.

5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_2$.

1. 2.6 - Dioxy - 4 - phenyl - pyrimidin (4 - Phenyl - uracil) $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-phenyl-tetrahydropyrimidin, Syst. No. 3592.

C_6H_5; N; HO· N ·OH

2. 2.4 - Dioxy - 5 - benzyl - pyrimidin (5 - Benzyl - uracil) $C_{11}H_{10}O_2N_2$, Formel I, ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-5-benzyl-tetrahydropyrimidin, Syst. No. 3592.

I. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot$ (OH; N; N ·OH) II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot$ ($O \cdot CH_3$; N; Cl· N $\cdot O \cdot CH_3$)

6-Chlor-2.4-dimethoxy-5-benzyl-pyrimidin $C_{13}H_{13}O_2N_2Cl$, Formel II. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-5-benzyl-pyrimidin bei der Einw. von 2 Mol Natriummethylat in Methanol (KAST, *B.* **45**, 3127). Aus 2.6-Dichlor-4-methoxy-5-benzyl-pyrimidin bei der Einw. von 1 Mol Natriummethylat in Methanol (K.). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin (TRAUBE). F: 48°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und rauchender Salzsäure in Alkohol bei 60—70° 2.4-Dioxy-5-benzyl-pyrimidin (Syst. No. 3592).

6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

1. 2.6 - Dioxy - 9.10 - dihydro - phenazin $C_{12}H_{10}O_2N_2$, Formel III.

9.10 - Diphenyl - 2.6 - dimethoxy - 9.10 - dihydro - phenazin $C_{26}H_{22}O_2N_2$, Formel IV ($R = C_6H_5$). *B.* Beim Erwärmen von N.N′-Diphenyl-N.N′-bis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin

III. HO· (NH, NH) ·OH IV. $CH_3 \cdot O \cdot$ (NR, NR) $\cdot O \cdot CH_3$

mit Eisessig und Behandeln des entstandenen Salzes mit Zinkstaub (WIELAND, SÜSSER, *A.* **392**, 173). — Gelbe Krystalle. Löst sich in Eisessig und in konz. Mineralsäuren unter Bildung von Azoniumsalzen.

9.10-Bis-[4-chlor-phenyl]-2.6-dimethoxy-9.10-dihydro-phenazin $C_{26}H_{20}O_2N_2Cl_2$, Formel IV ($R = C_6H_4Cl$). *B.* Beim Zufügen von äther. Salzsäure zu einer Lösung von N.N′-Diphenyl-N.N′-bis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin in Benzol + Aceton und Behandeln des entstandenen Salzes mit Zinkstaub in wäßr. Lösung (WIELAND, SÜSSER, *A.* **392**, 174). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Färbt sich von 244° an dunkel, zersetzt sich bei 281°. — Bei der Einw. von äther. Salzsäure auf eine Lösung in Benzol bilden sich dunkelviolette Nadeln.

9.10 - Bis - [4 - methoxy - phenyl] - 2.6 - dimethoxy - 9.10 - dihydro - phenazin („Dianisyldihydroanisazin") $C_{28}H_{26}O_4N_2$, Formel IV ($R = C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$) *(S. 489)*. *B.* Aus der Verbindung von 4.4′-Dimethoxy-diphenylamin mit Antimonpentachlorid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 152) durch Erwärmen mit Methanol und nachfolgende Reduktion mit

Zinkstaub (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 712). Beim Kochen von Bis-[4-methoxy-phenyl]-nitrosamin mit Xylol (WIE., LECHER, *A.* **392**, 165). Aus Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin beim Aufbewahren einer Lösung in Aceton sowie bei Einw. von Eisessig, äther. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure und nachfolgender Behandlung mit Zinkstaub (WIE., L., *B.* **45**, 2603, 2604). In sehr geringer Menge beim Kochen von Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-tetrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 419) mit Benzol in Kohlendioxyd-Atmosphäre (WIE., L., *A.* **392**, 164). — F: 292° (WIE., L., *A.* **392**, 164).

2. Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{24}O_2N_2$.

1. *[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol* $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I [1]).

a) ***Sterisch dem Hydrocinchonin entsprechendes [5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Dihydrocupreidin, Hydrocupreidin*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I (*vgl. S. 491*). *B.* Beim Kochen von Hydrochinidin (s. u.) mit 40%iger Bromwasserstoffsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 827). — Gelbliche Tafeln mit 0,5—1 H_2O (aus 50%igem Alkohol). Die wasserfreie Substanz erweicht oberhalb 170° und ist bei ca. 195° geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwer in kaltem Aceton und Chloroform, sehr schwer in Äther. Die Lösung in absol. Alkohol ist fast farblos und wird bei Zusatz von Wasser gelb. $[\alpha]_D^{19,5}$: +253,4° (wasserfreie Substanz in Alkohol; c = 1,4). — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine schwache Braunfärbung. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 231—233° bei raschem Erhitzen. Löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aceton und Chloroform. Die wäßr. Lösung ist gelb. $[\alpha]_D^{24}$: +194,2° (Wasser; c = 0,6). — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2HBr$. Gelbliche Tafeln. Färbt sich beim Erhitzen gelb, schmilzt nicht bis 275°. Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Aceton und Chloroform. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HI + H_2O$. Rötliche Tafeln und Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 209—212°. Löslich in siedendem Alkohol und in kaltem Aceton, schwer löslich in siedendem Wasser; die Lösungen in Wasser und Aceton sind gelb. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HNO_3 + H_2O$. Gelbliche Rhomben (aus 50%igem Alkohol). Erweicht bei ca. 160°, schmilzt bei 175—180°. Leicht löslich in Alkohol und Methanol, löslich in siedendem Wasser mit gelber Farbe, sehr schwer löslich in Chloroform, Aceton und Benzol.

I. $C_2H_5\cdot HC—CH—CH_2$, CH_2, CH_2, $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot$ (Chinolinring mit OH und N); Chld; Ch

[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Dihydrochinidin, Hydrochinidin, Hydroconchinin $C_{20}H_{26}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ (*S. 491*). *B.* Aus Chinidin und Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumchlorür in salzsaurer Lösung (SKITA, *B.* **45**, 3317). — Krystallisiert aus Methanol mit 1 H_2O (SK.). F: 165° (SK.). — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung unter Druck bei 42° Hexahydrocinchonin (S. 118) und eine Verbindung $C_{20}H_{30}ON_2 + H_2O$ (s. u.) (SK., BRUNNER, *B.* **49**, 1605). Liefert beim Kochen mit 40%iger Bromwasserstoffsäure Hydrocupreidin (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 827). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 273—274° (H., J.). Leicht löslich in Methanol und Chloroform, schwerer in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton. — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_3PO_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei 212° (SK., *B.* **45**, 3317).

Verbindung $C_{20}H_{30}ON_2 + H_2O$. *B.* Bei der Reduktion von Hydrochinidin mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung bei 42° unter Druck, neben Hexahydrocinchonin (SKITA, BRUNNER, *B.* **49**, 1605). — Rötliches Pulver. F: 83°. Gibt bei 130° 1 Molekül Wasser ab. — Hydrochlorid. Krystallinisch. Zerfließt an der Luft.

[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, O(Ch)-Äthyl-hydrocupreidin $C_{21}H_{28}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot C_2H_5)N$. *B.* Aus Hydrocupreidin und Diäthylsulfat bei Gegenwart von wäßrig-alkoholischer Kalilauge (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 830). — Nadeln (aus Benzol). F: 197,5—198°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und Methanol sowie in heißem Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Aceton. $[\alpha]_D^{23,5}$: +212,8° (Alkohol; c = 1). — $C_{21}H_{28}O_2N_2 + HCl + 4H_2O$. Nadeln und Tafeln (aus 50%igem Alkohol). Sintert bei raschem Erhitzen bei 140—155° und schmilzt bei 258—260°. Das wasserfreie Salz löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Methanol, Chloroform und heißem Benzol, schwer in Aceton. $[\alpha]_D^{23}$: +183,3° (wasserfreies Salz in Wasser; c = 0,6). Schmeckt bitter. — $C_{21}H_{28}O_2N_2 + HBr$. Krystalle. F: 250,5—253° (unter schwacher Zersetzung) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in kaltem Chloroform und Methanol, schwerer in Alkohol,

---

[1]) Veränderungen im Chinolin-Rest des Moleküls werden in diesem Handbuch durch das Präfix Ch, solche im Chinuclidin-Rest durch das Präfix Chld ausgedrückt.

sehr schwer in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{28}O_2N_2 + 2HBr + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Das wasserfreie Salz wird von 130° an gelb, sintert bei 175—185°, zersetzt sich bei 200—205°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, unlöslich in Aceton.

Hydrocupreidin-Chld-hydroxymethylat $C_{20}H_{28}O_3N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(OH)N$. — Jodid $C_{20}H_{27}O_2N_2\cdot I$. *B.* Aus Hydrocupreidin und Methyljodid in absol. Alkohol (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 829). Prismen (aus Wasser). Schmilzt und zersetzt sich beim Eintauchen in ein auf 295° erhitztes Bad. Löslich in Methanol; in 50%igem Alkohol leichter löslich als in Wasser oder Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +202,6° (50%iger Alkohol; c = 0,6).

Hydrochinidin-Chld-hydroxymethylat $C_{21}H_{30}O_3N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Jodid $C_{21}H_{29}O_2N_2\cdot I$. *B.* Aus Hydrochinidin und Methyljodid auf dem Wasserbad (SKITA, *B.* **45**, 3317). Hellgelbe Nadeln. F: 224—225°.

O (Ch) - Äthyl-hydrocupreidin - Chld - hydroxymethylat $C_{22}H_{32}O_3N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot C_2H_5)N$. — Jodid $C_{22}H_{31}O_2N_2\cdot I$. *B.* Aus O(Ch)-Äthyl-hydrocupreidin und Methyljodid in Alkohol (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 831). Prismen (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 253—255°. Löslich in siedendem Alkohol und in kaltem Methanol, ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: +189,6° (Methanol; c = 1).

N (Chld) - [Aminoformyl - methyl] - hydrochinidiniumhydroxyd $C_{22}H_{31}O_4N_3$ = $(HO)(H_2N\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Das Jodid entsteht aus Hydrochinidin und Jodessigsäureamid in siedendem Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2115). — Chlorid $C_{22}H_{30}O_3N_3\cdot Cl + 5H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Das wasserfreie Salz erweicht bei 185°, schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Aceton und Wasser, schwerer in Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +179,9° (Wasser; c = 1). — Jodid. Tafeln.

N (Chld) - [(4 - Oxy - anilinoformyl) - methyl] - hydrochinidiniumhydroxyd $C_{28}H_{35}O_5N_3$ = $(HO)(HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{28}H_{34}O_4N_3\cdot Cl$. *B.* Aus Hydrochinidin und 4-Chloracetamino-phenol in siedendem Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2116). Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 285° erhitztes Bad. Unlöslich in Chloroform und Aceton, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Methanol. — $C_{28}H_{34}O_4N_3\cdot Cl + HCl$. Gelbliche Krystalle. F: 245—250° (Zers.). Löslich in Methanol, schwer löslich in Alkohol und in kaltem Wasser, fast unlöslich in siedendem Chloroform und Aceton.

N (Chld)-[p-Anisidinoformyl-methyl]-hydrochinidiniumhydroxyd $C_{29}H_{37}O_5N_3$ = $(HO)(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{29}H_{36}O_4N_3\cdot Cl$. *B.* Aus Hydrochinidin und Chloressigsäure-p-anisidid in siedendem Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2116). Gelbliche Prismen (aus 25%igem Alkohol). F: 260—265° (Zers.). Löslich in Chloroform und Methanol, schwer löslich in absol. Alkohol, sehr schwer in Aceton und in siedendem Wasser. Ist in Chloroform-Lösung optisch inaktiv. — $C_{29}H_{36}O_4N_3\cdot Cl + HCl$. Gelbliche Schuppen. F: 196—200° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Aceton.

b) ***Sterisch dem Hydrocinchonidin entsprechendes [5 - Äthyl - chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Dihydrocuprein, Hydrocuprein*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I auf S. 150 *(S. 493)*. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von Hydrochinin mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 821). Durch Einw. von Wasserstoff auf Cuprein bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat oder Palladium-Kieselgur in Alkohol oder auf Cuprein-hydrochlorid bei Gegenwart von Nickel-Kieselgur in Wasser (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **51**, 1328, 1329). — Wasserfreie Tafeln (aus 85%igem Alkohol). Wird bei 185—190° unter Gasentwicklung glasartig und schmilzt bei 230° unter Dunkelfärbung (HEI., J.)[1]. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol, schwerer in Äther und Essigester, fast unlöslich in Petroläther (G., HA.). $[\alpha]_D^{20}$: —148,7° (Alkohol; c = 1) (HEI., J.); $[\alpha]_D^{20}$: —154,8° (Alkohol; c = 1) (G., HA.).— Gibt mit aromatischen Diazoniumsalzen in alkal. Lösung Ch5-Arylazo-hydrocupreine (Syst. No. 3784) (G., HA., *B.* **52**, 920; HEI., J., *Am. Soc.* **41**, 2133). — Wirkung auf Diphtherie-Bakterien: SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 275, 282. — Gibt in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Chlorwasser oder Bromwasser eine schwache Gelbfärbung; die Lösung nimmt allmählich eine blaue Fluorescenz

[1]) Die von HEIDELBERGER, JACOBS beschriebene langsame Zersetzung erklärt wohl die Unterschiede zwischen den in der übrigen Literatur angegebenen Schmelzpunkten; vgl. *Hptw.* sowie GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **51**, 1329 (204°); SPEYER, BECKER, *B.* **55** [1922], 1328 (185—187°); GIEMSA, BONATH, *B.* **58** [1925], 92 (186°).

an (G., HA., *B.* **51**, 1329). — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Färbt sich von 255° an dunkel; F: ca. 280° (Zers.) (HEI., J., *Am. Soc.* **41**, 823). Schwer löslich in kaltem Wasser, Aceton und Chloroform, leichter in Alkohol und Methanol. Die wäßr. Lösung ist gelb. $[\alpha]_D^{22,5}$: —132,3° (Alkohol; c = 0,9). — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2HBr + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Das wasserfreie Salz erweicht bei 180—190° unter Gelbfärbung und schmilzt allmählich bei weiterem Erhitzen (HEI., J., *Am. Soc.* **41**, 823). Das wasserhaltige Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, das wasserfreie Salz ist leicht löslich in Alkohol und Methanol, unlöslich in Chloroform und Aceton. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Gelbliche Oktaeder (aus Wasser), farblose Nadeln (aus wäßr. Aceton). Wird über Schwefelsäure rasch wasserfrei und nimmt an der Luft wieder 1 H_2O auf (G., HA., *B.* **51**, 1330). Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes: 203° (G., HA.). Leicht löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, die beim Abkühlen oder beim Zufügen von Säuren verschwindet. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus Aceton). F: 220—222° bei raschem Erhitzen (HEI., J., *Am. Soc.* **41**, 823). Färbt sich am Sonnenlicht rötlich. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, schwerer in Aceton, sehr schwer in Chloroform und Benzol.

[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, O (Ch)-Methyl-hydrocuprein, Dihydrochinin, Hydrochinin $C_{20}H_{26}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 494)*. *B.* Durch Hydrierung von Chinin in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Platinchlorid (SKITA, FRANCK, *B.* **44**, 2866). Durch Hydrierung von Chininhydrochlorid oder Chininsulfat in Gegenwart von Palladium (SK., FR.; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 234137, 252136; *C.* **1911** I, 1567; **1912** II, 1590; *Frdl.* **10**, 1204, 1205; HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 819), in Gegenwart von Nickel oder Kobalt (KELBER, *B.* **49**, 60, 61, 62) oder in Gegenwart von Nickelsuboxyd (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 306939, 307894; *C.* **1918** II, 421, 693; *Frdl.* **13**, 839, 840). Durch Einw. von verd. Ameisensäure auf Chininsulfat in Gegenwart von Palladiumschwarz oder kolloidem Palladium (Ch. Z. & Co., D. R. P. 267306; *C.* **1914** I, 88; *Frdl.* **11**, 981). Durch Methylierung von Hydrocuprein mit Dimethylsulfat oder mit Diazomethan in Äther + Isoamylalkohol oder Methanol (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **51**, 1331; G., BONATH, *B.* **58** [1925], 89, 95). — F: 169° (SK., F.), 171—172° (HEI., J.), 171,9° (KE.), 172° (G., B.). — Hydrochinin gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure bei 35—40° Hydrochininon (Syst. No. 3635); die Oxydation verläuft langsamer als die des Chinins (IRSCHICK, Dissert. [Jena 1913], S. 31). Liefert bei Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung unter Druck bei 45° mit 6 Atomen Wasserstoff Hexahydrocinchonidin (S. 118), mit 12 Atomen Wasserstoff Hexahydrocinchonidin und Dodekahydrocinchonidin (S. 107) (SKITA, BRUNNER, *B.* **49**, 1602). Die Umlagerung in Hydrochinicin (HESSE, *A.* **241**, 263, 273) erfolgt auch beim Erhitzen mit verd. Essigsäure (RABE, *B.* **45**, 2929; KAUFMANN, HUBER, *B.* **46**, 2921), aber nicht beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (R.). Beim Behandeln von Hydrochininsulfat mit einem Gemisch gleicher Volumina konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (Ch. Z. & Co., D. R. P. 283537; *C.* **1915** I, 1032; *Frdl.* **12**, 752; vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **42** [1920], 1483) oder besser mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° (J., H.) erhält man Ch5-Nitro-hydrochinin (S. 161). — Hydrochinin wird im menschlichen Organismus teils zerstört, teils im Harn unverändert ausgeschieden (HALBERKANN, *Bio. Z.* **95**, 32). Therapeutische Wirkung bei Malaria: GIEMSA, WERNER, *Arch. Schiffs- u. Tropenhyg.* **16** [1912], Beiheft 4, S. 75. Trypanocide Wirkung: MORGENROTH, HALBERSTAEDTER, *C.* **1911** I, 580; **1912** I, 591. Wirkung auf Bakterienwachstum: M., TUGENDREICH, *Bio. Z.* **79**, 274, 284; SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 274. — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen (aus Aceton + Äther). Das wasserfreie Salz schmilzt bei raschem Erhitzen bei 206—208° (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 820). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: —123,9° (Wasser; c = 1). — Einfluß von Natriumcarbonat auf die Oberflächenspannung wäßr. Lösungen von Hydrochinin-hydrochlorid: TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* **46**, 116; ESCHBAUM, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **28** [1918], 405; TRAUBE, *Bio. Z.* **98**, 199.

[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, O (Ch)-Äthyl-hydrocuprein, Optochin $C_{21}H_{28}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot C_2H_5)N$. *B.* Durch Behandlung von Hydrocuprein mit Äthylchlorid und Natriumäthylat-Lösung im Autoklaven bei 75° oder mit Diäthylsulfat und verd. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 254712; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 986). Durch katalytische Hydrierung von O(Ch)-Äthyl-cuprein (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **51**, 1332). — Amorphes Pulver mit 1 H_2O (aus den Lösungen der Salze mit Ammoniak gefällt). Sintert bei 122°, ist bei 130° geschmolzen (G., HA.). Fast unlöslich in Petroläther, ziemlich schwer löslich in Äther, sehr leicht in anderen organischen Lösungsmitteln (G., HA.). Löslichkeit in wäßr. Natriumhippurat-Lösung: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 130. $[\alpha]_D^{20}$: —144,3° (Alkohol; c = 1) (G., HA.). — Gibt bei Oxydation mit Chromtrioxyd und nachfolgender Behandlung mit Thionylchlorid 6-Äthoxy-cinchoninsäurechlorid (KARRER, *B.* **50**, 1506). — Wirkung auf Bakterienwachstum: WRIGHT, *Lancet* **1912**, 1634; MORGENROTH, TUGENDREICH, *Bio. Z.* **79**, 269, 277; SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 274; BIELING, *Bio. Z.* **85**, 192. Wirkung bei Pneumokokken-Infektion: M., LEVY, *C.*

1912 I, 592. Über die bactericide Wirkung von Optochin vgl. a. E. ROHDE in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 33, 34, 96. — $C_{21}H_{28}O_2N_2$ + HCl. Krystalle (aus Aceton + Äther). F: 252—254° (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 824). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, schwerer in Aceton (HEI., J.; vgl. G., HA., *B.* **51**, 1333). Löslichkeit in wäßr. Lösungen verschiedener organischer Salze: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 128, 138, 152. Einfluß von Natriumcarbonat auf die Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: ESCHBAUM, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **28** [1918], 406; TRAUBE, *Bio. Z.* **98**, 199. $[\alpha]_D^{21}$: —123,6° (Wasser; c = 1) (HEI., J.). — $C_{21}H_{28}O_2N_2$ + HBr. Krystalle (aus Wasser). F: 258—259° bei raschem Erhitzen (HEI., J.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform sowie in heißem Wasser. — $C_{21}H_{28}O_2N_2 + 2HBr + {}^1/_2 H_2O$. Grünlichgelbe Krystalle (HEI., J.). — $2C_{21}H_{28}O_2N_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Nadeln. Wird bei 120° wasserfrei und nimmt an der Luft 1—2 H_2O wieder auf. Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes: 235° (G., HA.). Die wäßr. Lösung färbt sich beim Kochen unter Bildung eines in Alkohol löslichen Farbstoffs blaugrün bis blau. — $C_{21}H_{28}O_2N_2 + H_2SO_4 + 7H_2O$. Prismen (aus Wasser). Verwittert an der Luft; wird über Schwefelsäure wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Alkohol + Chloroform (G., HA.).

O(Ch)-Propyl-hydrocuprein $C_{22}H_{30}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)N$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrocuprein mit Propylchlorid und Natriumpropylat-Lösung im Autoklaven auf 95—100° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 254712; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 986). — Nadeln (aus Essigester). F: 142° (Ch. Z. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser und Benzin (Ch. Z. & Co.). — Einfluß von Natriumcarbonat auf die Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung des Hydrochlorids: TRAUBE, *Bio. Z.* **98**, 199.

O(Ch)-Isopropyl-hydrocuprein $C_{22}H_{30}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5[O\cdot CH(CH_3)_2]N$. Wirkung auf Bakterienwachstum: MORGENROTH, TUGENDREICH, *Bio. Z.* **79**, 274, 285; SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 274.

O(Ch)-Isobutyl-hydrocuprein $C_{23}H_{32}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]N$. Wirkung auf Bakterienwachstum: MORGENROTH, TUGENDREICH, *Bio. Z.* **79**, 274, 285; SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 274.

O(Ch)-Isoamyl-hydrocuprein, Eucupin $C_{24}H_{34}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot C_5H_{11})N$ [1]). Wirkung auf Bakterienwachstum: MORGENROTH, TUGENDREICH, *Bio. Z.* **79**, 262; SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 274; BIELING, *Bio. Z.* **85**, 192; vgl. a. E. ROHDE in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. II [Berlin 1920], S. 33, 34, 98. — Dihydrochlorid. Veränderung der Oberflächenspannung wäßr. Lösungen durch Natriumcarbonat: ESCHBAUM, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **28** [1918], 409; TRAUBE, *Bio. Z.* **98**, 199; durch Kalilauge, Kaliumphosphate, Kaliumcarbonat und Erdalkalicarbonate: WINDISCH, DIETRICH, *Bio. Z.* **100**, 136; **101**, 89.

O(Ch)-n-Hexyl-hydrocuprein $C_{25}H_{36}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3)N$ [1]). Wirkung auf Bakterienwachstum: MORGENROTH, TUGENDREICH, *Bio. Z.* **79**, 286; SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 275.

O(Ch)-n-Heptyl-hydrocuprein $C_{26}H_{38}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3)N$. Wirkung auf Bakterienwachstum: MORGENROTH, TUGENDREICH, *Bio. Z.* **79**, 267, 286; SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 275. — Dihydrochlorid. Einfluß von Natriumcarbonat auf die Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung: TRAUBE, *Bio. Z.* **98**, 199.

O(Ch)-prim.-n-Octyl-hydrocuprein $C_{27}H_{40}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3)N$. Wirkung auf Bakterienwachstum: MORGENROTH, TUGENDREICH, *Bio. Z.* **79**, 273; SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 275.

O(Ch)-sek.-n-Octyl-hydrocuprein, Vuzin $C_{27}H_{40}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_5N]\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von Hydrocuprein mit sek.-n-Octyljodid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 825). — Wirkung auf Bakterienwachstum: MORGENROTH, TUGENDREICH, *Bio. Z.* **79**, 270, 277; SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 275, 285 Anm.; BIELING, *Bio. Z.* **85**, 192; vgl. a. E. ROHDE in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 33, 34, 99. — $C_{27}H_{40}O_2N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Das wasserfreie Salz erweicht von 140° an, wird bei 157—160° gallertartig und ist bei 190—195° geschmolzen (H., J.). Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform und warmem Wasser, schwer in kaltem Aceton (H., J.). Einfluß von Natriumcarbonat auf die Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: ESCHBAUM, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **28** [1918], 410; TRAUBE, *Bio. Z.* **98**, 199. — Dihydrobromid. Mikroskopische Nadeln (H., J.).

---

[1]) Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von SLOTTA, BEHNISCH (*B.* **66**, 363) näher beschrieben.

O(Ch)-n-Decyl-hydrocuprein $C_{29}H_{44}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3)N$. Wirkung auf Bakterienwachstum: MORGENROTH, TUGENDREICH, *Bio. Z.* **79**, 274, 286; SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 275; BIELING, *Bio. Z.* **85**, 192.

O(Ch)-n-Dodecyl-hydrocuprein $C_{31}H_{48}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3)N$. Wirkung auf Bakterienwachstum: MORGENROTH, TUGENDREICH, *Bio. Z.* **79**, 274, 286; SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 275; BIELING, *Bio. Z.* **85**, 192.

O(Ch)-Cetyl-hydrocuprein $C_{35}H_{56}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH_3)N$. Wirkung auf Bakterienwachstum: SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 275. — Dihydrochlorid. Einfluß von Natriumcarbonat auf die Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung: TRAUBE, *Bio. Z.* **98**, 199.

O(Ch)-Phenacyl-hydrocuprein $C_{27}H_{30}O_3N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)N$. Wirkung auf Bakterienwachstum: MORGENROTH, TUGENDREICH, *Bio. Z.* **79**, 267.

O-Acetyl-hydrochinin $C_{22}H_{28}O_3N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 495)*. *B.* Durch Behandlung von O-Acetyl-chinin mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in schwefelsaurer Lösung (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 251936; *C.* **1912** II, 1590; *Frdl.* **11**, 984).

O(Ch)-Benzoyl-hydrocuprein $C_{26}H_{28}O_3N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CO\cdot C_6H_5)N$. *B.* Aus Hydrocuprein und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in siedendem Chloroform (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 253357; *C.* **1912** II, 1954; *Frdl.* **11**, 985). — Krystalle (aus Benzol). F: 172°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol, schwer in Äther und Benzin.

O-Benzoyl-hydrochinin $C_{27}H_{30}O_3N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus Hydrochinin durch Einw. von Äthylmagnesiumchlorid und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 250379; *C.* **1912** II, 979; *Frdl.* **11**, 982). — Krystalle (aus Äther). F: 102—107°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Benzin und in kaltem Wasser. — Salicylat. Nadeln (aus Alkohol). F: 191—193,5°.

O-[4-Nitro-benzoyl]-hydrochinin $C_{27}H_{29}O_5N_3 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus Hydrochinin und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Benzol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 250379; *C.* **1912** II, 979; *Frdl.* **11**, 982). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 163—164°. Fast unlöslich in Äther und Benzin, sehr schwer löslich in kaltem Benzol und Alkohol.

Dibenzoyl-hydrocuprein $C_{33}H_{32}O_4N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CO\cdot C_6H_5)N$. *B.* Aus O(Ch)-Benzoyl-hydrocuprein und Benzoylchlorid in siedendem Benzol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 253357; *C.* **1912** II, 1954; *Frdl.* **11**, 985). — Nadeln. F: 147°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Benzol, schwer in Benzin.

Hydrochinin-O-carbonsäureäthylester $C_{23}H_{30}O_4N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus Hydrochinin und Chlorameisensäureäthylester in siedendem Benzol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 250379; *C.* **1912** II, 979; *Frdl.* **11**, 982). Durch Behandlung von Chinin-O-carbonsäureäthylester mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium in schwefelsaurer Lösung (Ch. Z. & Co., D. R. P. 251936; *C.* **1912** II, 1590; *Frdl.* **11**, 984). — Nadeln (aus Äther + Benzin). F: 75—78°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und verd. Alkohol, schwer in kaltem Benzin und in Wasser.

O.O'-Carbonyl-di-hydrochinin, Hydrochinincarbonat $C_{41}H_{50}O_5N_4 = \left[\begin{matrix}NC_7H_{11}(C_2H_5)\\NC_9H_5(O\cdot CH_3)\end{matrix}>CH\cdot O\right]_2CO$. *B.* Aus Hydrochinin und Phosgen bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 250379; *C.* **1912** II, 979; *Frdl.* **11**, 982). — Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Benzin. — Die dem Herapathit entsprechende Verbindung ist gelb. — Saures Sulfat. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

O(Ch)-Äthyl-hydrocuprein-O-carbonsäureäthylester $C_{24}H_{32}O_4N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot C_2H_5)N$. *B.* Aus O(Ch)-Äthyl-hydrocuprein und Chlorameisensäureäthylester in siedendem Benzol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 253357; *C.* **1912** II, 1954; *Frdl.* **11**, 985). — Salicylat. Krystalle. F: 138—142°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, schwer in Benzin.

O-Salicoyl-hydrochinin $C_{27}H_{30}O_4N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrochinin mit etwas mehr als 1 Mol Salicylsäurephenylester auf 130—140° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 250379; *C.* **1912** II, 979; *Frdl.* **11**, 982). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 115—119°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und verd. Alkohol, schwer in kaltem Benzin und in Wasser.

O-[4-Amino-benzoyl]-hydrochinin $C_{27}H_{31}O_3N_3 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Durch Erwärmen von O-[4-Nitro-benzoyl]-hydrochinin mit Zinnchlorür, verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure auf 90—100° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 250379; *C.* **1912** II, 979; *Frdl.* **11**, 982). Aus O-[4-Amino-benzoyl]-chinin und Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in schwefelsaurer Lösung (Ch. Z. & Co., D. R. P. 251936; *C.* **1912** II, 1590; *Frdl.* **11**, 984). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 155—157,5°.

Hydrocuprein-O(Ch)-β-d-glucosid $C_{25}H_{34}O_7N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot C_6H_{11}O_5)N$ s. in der 4. Hauptabteilung (Kohlenhydrate).

Hydrochinin-Chld-hydroxymethylat $C_{21}H_{30}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 495).* — Chlorid $C_{21}H_{29}O_2N_2\cdot Cl + 2H_2O$. Das wasserfreie Salz erweicht bei 157—159° und schmilzt bei 172—173° (Zers.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2102). Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Aceton. $[\alpha]_D^{31,5}$: —162,9° (Wasser; c = 1,5). — Jodid $C_{21}H_{29}O_2N_2\cdot I$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 170° teilweise, bei 233—235° vollständig unter Zersetzung (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2101). Leicht löslich in Methanol und Chloroform, löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{30,5}$: —107,6° (Alkohol; c = 0,9).

O(Ch)-Äthyl-hydrocuprein-Chld-hydroxymethylat $C_{22}H_{32}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot C_2H_5)N$. *B.* Das Jodid entsteht aus O(Ch)-Äthyl-hydrocuprein und Methyljodid in Aceton (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 825). — Chlorid $C_{22}H_{31}O_2N_2\cdot Cl + 2^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz erweicht bei ca. 160° und schmilzt bei 198—199° (Zers.) (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2118). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, schwerer in Aceton, ziemlich schwer in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{28}$: —176,7° (Wasser; c = 0,7). — Jodid $C_{22}H_{31}O_2N_2\cdot I$. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 195—196° (H., J.). Sehr leicht löslich in Methanol und Chloroform, löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{22,5}$: —113,0° (Alkohol; c = 1).

Hydrochinin-Chld-hydroxybenzylat $C_{27}H_{34}O_3N_2 = (HO)(C_6H_5\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{27}H_{33}O_2N_2\cdot Cl + H_2O$. *B.* Aus Hydrochinin und Benzylchlorid in siedendem Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2102). Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes: 202—203,5° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und siedendem Wasser, schwerer in Aceton, schwer in heißem Benzol. $[\alpha]_D^{25}$: —196,9° (Wasser; c = 0,8). Die Lösungen in verd. Schwefelsäure oder Salpetersäure fluorescieren blau.

N(Chld)-[Anilinoformyl-methyl]-hydrocupreiniumhydroxyd $C_{27}H_{33}O_4N_3 = (HO)(C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(OH)N$. — Chlorid-hydrochlorid $C_{27}H_{32}O_3N_3\cdot Cl + HCl$. *B.* Beim Umsetzen von Hydrocuprein mit Jodessigsäure-anilid in heißer alkoholischer Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Silberchlorid und konz. Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2117). Mikroskopische Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 213—214° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, schwerer in Alkohol und in kaltem Wasser, fast unlöslich in Chloroform und Aceton.

N(Chld)-[p-Anisidinoformyl-methyl]-hydrocupreiniumhydroxyd $C_{28}H_{35}O_5N_3 = (HO)(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(OH)N$. — Chlorid-hydrochlorid $C_{28}H_{34}O_4N_3\cdot Cl + HCl$. *B.* Durch Kochen von Hydrocuprein mit Chloressigsäure-p-anisidid und Natriumjodid in Aceton und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Silberchlorid und konz. Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2117). Gelbliche Nadeln. Erweicht bei 203°, schmilzt bei 210° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Methanol, ziemlich leicht in Chloroform und in warmem Alkohol.

N(Chld)-[Aminoformyl-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{22}H_{31}O_4N_3 = (HO)(H_2N\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Das Jodid entsteht aus Hydrochinin und Jodessigsäureamid in siedendem Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2102). — Chlorid $C_{22}H_{30}O_3N_3\cdot Cl$. Amorph. Erweicht bei 160—175°, schmilzt bei ca. 195° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: — 129,1° (Wasser; c = 0,9). — Jodid $C_{22}H_{30}O_3N_3\cdot I + 2^1/_2$(oder 3)$H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz erweicht von 145° an und ist bei 185° geschmolzen. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Chloroform. $[\alpha]_D^{22,5}$: —121,5° (Alkohol; c = 1).

N(Chld)-[Methylaminoformyl-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{23}H_{33}O_4N_3 = (HO)(CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{23}H_{32}O_3N_3\cdot Cl$. *B.* Aus Hydrochinin und Chloressigsäuremethylamid in siedendem Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2103). Amorph. Schmilzt und zersetzt sich zwischen 110° und 200°. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

N(Chld)-[Dimethylaminoformyl-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{24}H_{35}O_4N_3$ = $(HO)[(CH_3)_2N\cdot CO\cdot CH_2]NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{24}H_{34}O_3N_3\cdot Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2104). Amorph. Schmilzt und zersetzt sich zwischen 130° und 200°.

N(Chld)-[Äthylaminoformyl-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{24}H_{35}O_4N_3$ = $(HO)(C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{24}H_{34}O_3N_3\cdot Cl$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2103). Wurde teilweise krystallinisch erhalten. Erweicht von 110° an, schmilzt bei 160°.

N(Chld)-[Diäthylaminoformyl-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{26}H_{39}O_4N_3$ = $(HO)[(C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2]NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{26}H_{38}O_3N_3\cdot Cl + H_2O$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2104). Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 209—210° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Aceton, fast unlöslich in Benzol. $[\alpha]_D^{27,5}$: —84,8° (Wasser; c = 0,9). Schmeckt scharf und bitter.

N(Chld)-[Anilinoformyl-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{28}H_{35}O_4N_3$ = $(HO)(C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Hydrochinin und Chloressigsäure-anilid in siedendem Aceton (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **41**, 2105). — Chlorid $C_{28}H_{34}O_3N_3\cdot Cl + 3H_2O$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Das wasserfreie Salz erweicht bei 160—170° und ist bei ca. 210° (Zers.) geschmolzen. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{24}$: —95,9° (Alkohol; c = 0,8). — Dinitrat $C_{28}H_{34}O_3N_3\cdot NO_3 + HNO_3 + 2H_2O$. Nadeln. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 145—150° und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in siedendem Wasser mit grünlichgelber Farbe, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol.

N(Chld)-[(3-Nitro-anilinoformyl)-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{28}H_{34}O_6N_4$ = $(HO)(O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{28}H_{33}O_5N_4\cdot Cl +$ ca. $2H_2O$. *B.* Aus Hydrochinin und Chloressigsäure-[3-nitro-anilid] in Aceton (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **41**, 2105). Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Erweicht von 150° an, schmilzt unter Zersetzung bei 195—200°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester mit gelblicher Farbe, schwer in kaltem Benzol und in kaltem Wasser.

N(Chld)-[Benzylaminoformyl-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{29}H_{37}O_4N_3$ = $(HO)(C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{29}H_{36}O_3N_3\cdot Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2104). Nadeln (aus Butylalkohol). F: 197—198°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol, Alkohol und Chloroform. $[\alpha]_D^{\text{[illegible]}}$: —42,5° (Wasser; c = 0,7).

N(Chld)-[(2-Oxy-anilinoformyl)-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{28}H_{35}O_5N_3$ = $(HO)(HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{28}H_{34}O_4N_3\cdot Cl + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2108). Tafeln (aus Alkohol + Äther). Erweicht von 155° an unter Rotfärbung, schmilzt bei 185° (Zers.). Sehr leicht löslich in Methanol, schwerer in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser.

N-(Chld)-[o-Anisidinoformyl-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{29}H_{37}O_5N_3$ = $(HO)(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{29}H_{36}O_4N_3\cdot Cl$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2110). Nadeln (aus Butylalkohol). Sintert von 110° an, färbt sich bei 150° gelb, ist bei 185° geschmolzen. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol, ziemlich leicht in Wasser. $[\alpha]_D^{\text{[illegible]}}$: —72,5° (Alkohol; c = 0,9). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbliche Lösung.

N(Chld)-[o-Phenetidinoformyl-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{30}H_{39}O_5N_3$ = $(HO)(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{30}H_{38}O_4N_3\cdot Cl + 2\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2112). Nadeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz erweicht von 125° an und schmilzt bei 170—172°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton, sehr schwer in Äther.

N(Chld)-[(3-Oxy-anilinoformyl)-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{28}H_{35}O_5N_3$ = $(HO)(HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{28}H_{34}O_4N_3\cdot Cl + 3H_2O$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2108). Gelbliche Blättchen (aus 50%igem Alkohol). Das wasserfreie Salz sintert von 160° an, wird bei 180—185° gallertartig und schmilzt unter langsamer Zersetzung bei ca. 205°. Ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Aceton, sehr schwer in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{\text{[illegible]}}$: —115,7° (Alkohol; c = 0,8). — $C_{28}H_{34}O_4N_3\cdot Cl + HCl + 4\frac{1}{2}H_2O$. Gelbliche

Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt wasserfrei bei 195—200° (Zers.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, unlöslich in Aceton.

N(Chld)-[m-Anisidinoformyl-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{29}H_{37}O_5N_3$ = $(HO)(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{29}H_{36}O_4N_3 \cdot Cl + 3H_2O$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2111). Nadeln (aus Alkohol + Äther). Das wasserfreie Salz sintert von 140° an und schmilzt bei 190°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol und in siedendem Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: —102,9° (Alkohol; c = 1,3). — $C_{29}H_{36}O_4N_3 \cdot Cl + HCl + 2H_2O$. Gelbliche Krystalle (aus alkoh. Salzsäure + Äther). F: 170—171° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Methanol und Chloroform, schwerer in Alkohol, schwer in heißem Aceton.

N(Chld)-[m-Phenetidinoformyl-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{30}H_{39}O_5N_3$ = $(HO)(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid-hydrochlorid $C_{30}H_{38}O_4N_3 \cdot Cl + HCl + 2H_2O$ oder $C_{30}H_{38}O_4N_3 \cdot Cl + HCl + C_2H_6O$. *B.* Durch Umsetzung von Hydrochinin mit Chloressigsäure-m-phenetidid in Aceton und Behandlung des Reaktionsprodukts mit alkoh. Salzsäure (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **41**, 2113). Citronengelbe Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 173—174°. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol. Konzentrierte wäßrige Lösungen werden rasch gallertartig.

N(Chld)-[(4-Oxy-anilinoformyl)-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{28}H_{35}O_5N_3$ = $(HO)(HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid-hydrochlorid $C_{28}H_{34}O_4N_3 \cdot Cl + HCl + 4^1/_2H_2O$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2109). Gelbliche Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes: 196—197° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, unlöslich in Chloroform und Aceton.

N(Chld)-[p-Anisidinoformyl-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{29}H_{37}O_5N_3$ = $(HO)(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{29}H_{36}O_4N_3 \cdot Cl + 1$ (oder $1^1/_2$) H_2O. *B.* Aus Hydrochinin und Chloressigsäure-p-anisidid in Aceton (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **41**, 2111). Nadeln (aus Aceton + Ligroin). Das wasserfreie Salz erweicht von 150° an und ist bei 190° geschmolzen. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, schwerer in Aceton, schwer in Benzol und kaltem Wasser, sehr schwer in Äther. $[\alpha]_D^{25}$: —93,9° (Alkohol; c = 1). Löslich in konz. Schwefelsäure mit stumpfgelber Farbe. — $C_{29}H_{36}O_4N_3 \cdot Cl + HCl$. Gelbe Tafeln. F: 180—184° bei raschem Erhitzen; zersetzt sich bei ca. 190°. Leicht löslich in Methanol und in heißem Alkohol.

N(Chld)-[p-Phenetidinoformyl-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{30}H_{39}O_5N_3$ = $(HO)(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{30}H_{38}O_4N_3 \cdot Cl + 2^1/_2H_2O$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2113). Nadeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz sintert bei 150—160°, ist bei 210° geschmolzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Äther. $[\alpha]_D^{27,4}$: —89,1° (Alkohol; c = 1). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist strohgelb.

N(Chld)-[(3.4-Dioxy-anilinoformyl)-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{28}H_{35}O_6N_3$ = $(HO)[(HO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid-hydrochlorid $C_{28}H_{34}O_5N_3 \cdot Cl + HCl + 4^1/_2H_2O$. *B.* Durch Umsetzung von Hydrochinin mit 4-Chloracetamino-brenzcatechin in Aceton und Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **41**, 2110). Gelbliche Nadeln. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 196—198° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Methanol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aceton und Chloroform.

N(Chld)-[(4-Oxy-3-methoxy-anilinoformyl)-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{29}H_{37}O_6N_3$ = $(HO)[CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{29}H_{36}O_5N_3 \cdot Cl + 2H_2O$. *B.* Aus Hydrochinin und 4-Chloracetamino-brenzcatechin-2-methyläther in Aceton (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **41**, 2113). Nadeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz schmilzt unter Zersetzung zwischen 160° und 215°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, schwer in siedendem Aceton, sehr schwer in siedendem Benzol und in kaltem Wasser. Gibt mit wäßr. Ferrichlorid-Lösung allmählich Orangefärbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach grünlichgelb.

N(Chld)-[(3.4-Dimethoxy-anilinoformyl)-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{30}H_{39}O_6N_3$ = $(HO)[(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{30}H_{38}O_5N_3 \cdot Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2114). Lösungsmittel enthaltende Nadeln und Tafeln (aus Aceton + Ligroin). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 130° und 210°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Aceton, schwer in kaltem Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure und in verd. Salzsäure mit gelber Farbe.

N(Chld)-[(3-Aminosulfonyl-anilinoformyl)-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{28}H_{36}O_6N_4S$ = $(HO)(H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{28}H_{35}O_5SN_4 \cdot Cl$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2115). Schwach rötliche Tafeln (aus Methanol). Schmilzt und zersetzt sich bei 180—205°. Löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Methanol und Alkohol, unlöslich in siedendem Chloroform.

N(Chld)-[(3-Acetamino-anilinoformyl)-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{30}H_{38}O_5N_4$ = $(HO)(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{30}H_{37}O_4N_4 \cdot Cl + 3 (oder\ 3^1/_2) H_2O$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2106). Krystalle (aus Methyläthylketon). Das wasserfreie Salz schmilzt unter Zersetzung zwischen 150° und 210°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, sehr schwer in siedendem Aceton, Benzol und Essigester.

N(Chld)-[(4-Dimethylamino-anilinoformyl)-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{30}H_{40}O_4N_4$ = $(HO)[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{30}H_{39}O_3N_4 \cdot Cl + 2^1/_2 H_2O$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2107). Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Das wasserfreie Salz schmilzt unter Zersetzung zwischen 165° und 200°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{15,5}$: —82,9° (Alkohol; c = 1).

N(Chld)-[(4-Diäthylamino-anilinoformyl)-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{32}H_{44}O_4N_4$ = $(HO)[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{32}H_{43}O_3N_4 \cdot Cl$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2107). Nadeln (aus Essigester). Erweicht von 150° an, schmilzt bei 190—195° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —80,5° (Alkohol; c = 1).

N(Chld)-[(4-Acetamino-anilinoformyl)-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{30}H_{38}O_5N_4$ = $(HO)(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{30}H_{37}O_4N_4 \cdot Cl + 3 H_2O$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2106). Nicht rein erhalten. Das wasserfreie Salz erweicht von 160° an und schmilzt bei ca. 205° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in siedendem Benzol und Essigester sowie in kaltem Wasser.

N(Chld)-[(3.4-Methylendioxy-anilinoformyl)-methyl]-hydrochininiumhydroxyd $C_{29}H_{35}O_6N_3$ = $(HO)\left(H_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2\right)NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{29}H_{34}O_5N_3 \cdot Cl + H_2O$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2114). Nadeln (aus Methyläthylketon). Das wasserfreie Salz schmilzt unter Zersetzung zwischen 155° und 185°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, schwerer in Aceton. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine citronengelbe Färbung.

N(Chld)-[Aminoformyl-methyl]-O(Ch)-äthyl-hydrocupreiniumhydroxyd $C_{23}H_{33}O_4N_3$ = $(HO)(H_2N \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot C_2H_5)N$. *B.* Das Jodid entsteht aus O(Ch)-Äthyl-hydrocuprein und Jodessigsäureamid in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2118). — Chlorid $C_{23}H_{32}O_3N_3 \cdot Cl + 3 H_2O$. Gelbliche Tafeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz erweicht bei 145—160°, färbt sich bei weiterem Erhitzen orange und ist bei 195° geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. $[\alpha]_D^{22}$: —114,8° (Wasser; c = 1). — Jodid $C_{23}H_{32}O_3N_3 \cdot I + 3 H_2O$. Nadeln und Tafeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz erweicht von 140° an, färbt sich dunkel und ist bei ca. 185° geschmolzen. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton. $[\alpha]_D^{26}$: —115,4° (Alkohol; c = 0,9).

N(Chld)-[(4-Oxy-anilinoformyl)-methyl]-O(Ch)-äthyl-hydrocupreiniumhydroxyd $C_{29}H_{37}O_5N_3$ = $(HO)(HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot C_2H_5)N$. — Chlorid $C_{29}H_{36}O_4N_3 \cdot Cl + H_2O$. *B.* Aus O(Ch)-Äthyl-hydrocuprein und 4-Chloracetamino-phenol in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2119). Nadeln (aus Methyläthylketon). F: 178—182° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aceton und Wasser. $[\alpha]_D^{22}$: —71,8° (Alkohol; c = 0,8). — $C_{29}H_{36}O_4N_3 \cdot Cl + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 196—197° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, unlöslich in Aceton.

N(Chld)-[p-Anisidinoformyl-methyl]-O(Ch)-äthyl-hydrocupreiniumhydroxyd $C_{30}H_{39}O_5N_3$ = $(HO)(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot C_2H_5)N$. — Chlorid $C_{30}H_{38}O_4N_3 \cdot Cl + 1^1/_2 H_2O$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2119). Nadeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz erweicht von 145° an unter Gelbfärbung und ist bei 200° geschmolzen. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform,

schwerer in Aceton. $[\alpha]_D^{22}$: —69,0° (Alkohol; c = 1,6). — $C_{30}H_{38}O_4N_3 \cdot Cl + HCl$. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure + Aceton). F: 204—205° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Wasser.

N (Chld)-[p-Phenetidinoformyl-methyl]-O (Ch)-äthyl-hydrocupreiniumhydroxyd $C_{31}H_{41}O_5N_3 = (HO)(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)C_7H_{11}(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot C_2H_5)N$. — Chlorid $C_{31}H_{40}O_4N_3 \cdot Cl + 1^1/_2 H_2O$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (J., H., *Am. Soc.* **41**, 2120). Nadeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz erweicht von 130° an unter Gelbfärbung und ist bei ca. 210° (Zers.) geschmolzen. Sehr leicht löslich in Chloroform, Methanol und Alkohol, leicht in Aceton, schwer in siedendem Wasser. $[\alpha]_D^{25,5}$: —75,25° (Alkohol; c = 0,9). — $C_{31}H_{40}O_4N_3 \cdot Cl + HCl$. Tafeln (aus alkoh. Salzsäure + Aceton). Färbt sich von 150° an gelb; F: 208° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aceton.

[5-(α-Chlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{20}H_{25}O_2N_2Cl = NC_7H_{11}(CHCl \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. Das im *Hptw.* (*S. 496*) unter dieser Formel beschriebene Hydrochlorchinin ist ein Gemisch von zwei diastereoisomeren Formen; es besteht aus ca. 1 Tl. der höherschmelzenden und ca. 3 Tln. der niedrigerschmelzenden Form (GOODSON, *Soc.* **1935**, 1094)[1]. — Hydrochlorchinin gibt in wäßr. Lösung mit 2 Atomen Chlor Ch5-Chlor-hydrochlorcuprein (S. 160), mit 4 Atomen Chlor [5-(α-Chloräthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5.5-dichlor-6-oxo-5.6-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3635) (CHRISTENSEN, *C.* **1915** II, 543, 544). — Wirkung von Hydrochlorchinin bei Trypanosomen-Infektionen: MORGENROTH, HALBERSTAEDTER, *C.* **1910** II, 754.

$CH_3 \cdot CHCl \cdot HC$—CH—CH_2
CH_2
CH_2
H_2C—N—CH·CH(OH)·
CO·CH
Cl_2C CH
N

a) Höherschmelzende Form, α-Chlordihydrochinin. *B.* Neben überwiegenden Mengen der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) beim Aufbewahren von Chininhydrochlorid mit bei —17° gesättigter Salzsäure (GOODSON, *Soc.* **1935**, 1095; vgl. COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **20**, 2517) oder beim Behandeln von Chininhydrochlorid mit Salzsäure (D: 1,19) bei 85° (G.; vgl. HESSE, *A.* **276**, 125; SUSZKO, *C.* **1926** I, 1201); zur Trennung der beiden Isomeren krystallisiert man die freien Basen aus Methanol oder Äther oder die sauren Nitrate aus Wasser um (G.). — Rhomben (aus Methanol). Sintert bei 203°, schmilzt bei 210° (korr.), zersetzt sich bei 215° (G.). In Methanol und Äther schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form (G.). $[\alpha]_D^{20}$: —251,0° (1n-Salzsäure; c = 0,5) (G.). — Salze: G. — $C_{20}H_{25}O_2N_2Cl + 2HNO_3$. Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 209°, zersetzt sich bei 212°. Löslich in ca. 91 Tln. Wasser von 19°; die Lösung fluoresciert blau. $[\alpha]_D^{20}$: —196,6° (Wasser; c = 0,5). — d-Tartrat $2C_{20}H_{25}O_2N_2Cl + C_4H_6O_6 + 7H_2O$. Prismen (aus 60%igem Methanol). Das wasserfreie Salz sintert bei 187° und zersetzt sich bei 198°. $[\alpha]_D^{20}$: —209,4° (wasserfreies Salz in 1n-Salzsäure; c = 0,5). — $C_{20}H_{25}O_2N_2Cl + 2HCl + CuCl_2$. Grünlichgelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). Sintert bei 212°, zersetzt sich bei 215°.

b) Niedrigerschmelzende Form, α'-Chlordihydrochinin. Bildung und Trennung von der höherschmelzenden Form s. im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln (aus Benzol). Enthält Krystall-Lösungsmittel, das an der Luft durch Wasser verdrängt wird. Die wasserfreie Substanz sintert bei 184°, schmilzt bei 194° (korr.) und zersetzt sich bei 225° (GOODSON, *Soc.* **1935**, 1096). $[\alpha]_D^{20}$: —168,1° (1n-Salzsäure; c = 0,5). — $C_{20}H_{25}O_2N_2Cl + 2HNO_3$. Krystalle (aus verd. Salpetersäure). Sintert bei 219°, zersetzt sich bei 223°. Löslich in ca. 132 Tln. Wasser von 20°; die Lösung fluoresciert blau. $[\alpha]_D^{20}$: —132,8° (Wasser; c = 0,5). — d-Tartrat $2C_{20}H_{25}O_2N_2Cl + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln (aus Methanol). Das wasserfreie Salz sintert bei 223°, zersetzt sich bei 228°. $[\alpha]_D^{20}$: —132,3° (wasserfreies Salz in 1n-Salzsäure; c = 0,5). — $2C_{20}H_{25}O_2N_2Cl + 2HCl + CuCl_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). Das wasserfreie Salz sintert bei 190° und zersetzt sich bei 198°.

Hydrochlorchinin-O-carbonsäureäthylester $C_{23}H_{29}O_4N_2Cl = NC_7H_{11}(CHCl \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. *B.* Aus Hydrochlorchinin (s. o.) und Chlorameisensäureäthylester in siedendem Benzol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 231961; *C.* **1911** I, 936;

---

[1]) Nach Privatmitteilungen der Chininfabrik ZIMMER & Co. [1925] erhält man bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf Chinin neben Hydrochlorchinin überwiegende Mengen einer als Hydrochlorisochinin bezeichneten Verbindung (Nadeln aus Äther; F: 183°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol, schwer in Benzin; gibt ein Hydrochlorid $C_{20}H_{25}O_2N_2Cl + HCl + 2H_2O$), die beim Kochen mit alkoh. Kalilauge α-Isochinin (S. 171) und β-Isochinin (S. 163) liefert. Chemotherapeutische Untersuchungen mit diesem Produkt wurden von MORGENROTH, HALBERSTAEDTER (C. **1910** II, 754; **1911** I, 580; **1912** I, 591) ausgeführt.

Frdl. **10**, 1201). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, unlöslich in Benzin und Wasser. Löslich in verd. Säuren, durch Alkalien fällbar.

Hydrochlorisochinin - O - carbonsäureäthylester $C_{22}H_{29}O_4N_2Cl = NC_7H_{11}(CHCl\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N(?)$. *B.* Aus Hydrochlorisochinin (S. 159 Anm.) und Chlorameisensäureäthylester bei Gegenwart von Pyridin in siedendem Benzol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 231961; *C.* **1911** I, 936; *Frdl.* **10**, 1201). — Prismen (aus Alkohol). F: 191—192°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Äther. Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert grün.

[5 - (α - Chlor - äthyl) - chinuclidyl - (2)] - [5 - chlor - 6 - oxy - chinolyl - (4)] - carbinol, Ch5 - Chlor - hydrochlorcuprein („5-Chlor-6-oxy-cinchoninhydrochlorid") $C_{19}H_{22}O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Hydrochlorchinin (S. 159) durch Einw. von 2 Atomen Chlor in wäßr. Lösung (CHRISTENSEN, *C.* **1915** II, 543). — Prismen mit 4 H_2O (aus der Lösung des Hydrochlorids durch Natriumacetat gefällt). Schmilzt wasserfrei bei 174—175° (MAQUENNEscher Block). — $C_{19}H_{22}O_2N_2Cl_2 + 2HCl + 3H_2O$. Gelbe Prismen (aus Salzsäure).

```
CH3·CHCl·HC——CH——CH2
          |    |     |                OH
          |   CH2    |                 ·
          |    |     |          Cl·  (Benzolring)
          |   CH2    |
          |    |     |
        H2C————N————CH·CH(OH)·  (Pyridinring, N)
```

[5 - (α.β - Dichlor - äthyl) - chinuclidyl - (2)] - [6 - methoxy - chinolyl - (4)] - carbinol, Chinindichlorid $C_{20}H_{24}O_2N_2Cl_2 = NC_7H_{11}(CHCl\cdot CH_2Cl)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Einleiten von 2 Atomen Chlor in eine Lösung von Chininhydrochlorid in Eisessig-Salzsäure (CHRISTENSEN, *C.* **1915** II, 542). — Amorphes Pulver. F: 97°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und in siedendem Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich in verd. Schwefelsäure, verd. Salzsäure und Oxalsäure-Lösung mit bläulicher Fluorescenz. — Liefert in wäßr. Lösung mit 4 Atomen Chlor [5-(α.β-Dichlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5.5-dichlor-6-oxo-5.6-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol (Syst. No. 3635). Geht bei energischer Behandlung mit alkoh. Kalilauge in Dehydrochinin (S. 174) über. — $C_{20}H_{24}O_2N_2Cl_2 + 2HCl + 2H_2O$. Prismen. $[\alpha]_D$: —169,3° (Wasser; c = 2,8). — $C_{20}H_{24}O_2N_2Cl_2 + 2HBr + 2Br$. Orangerotes, krystallinisches Pulver. — $4C_{20}H_{24}O_2N_2Cl_2 + 3H_2SO_4 + 2HI + 4I + 7(oder 8)H_2O$. Cantharidengrüne Krystalle (aus Alkohol). — $C_{20}H_{24}O_2N_2Cl_2 + 2HNO_3$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

O-Benzoyl-hydrobromchinin $C_{27}H_{29}O_3N_2Br = NC_7H_{11}(CHBr\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus O-Benzoyl-chinin und Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) in der Kälte (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 231961; *C.* **1911** I, 936; *Frdl.* **10**, 1201). — Salicylat $C_{27}H_{29}O_3N_2Br + C_7H_6O_3$. Rötliche Blättchen. F: 110—115°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzin, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Alkohol. Bei Einw. von verd. Salzsäure scheidet sich Salicylsäure ab.

Hydrobromchinin-O-carbonsäureäthylester $C_{22}H_{29}O_4N_2Br = NC_7H_{11}(CHBr\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus Hydrobromchinin und Chlorameisensäureäthylester in siedendem Benzol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 231961; *C.* **1911** I, 936; *Frdl.* **10**, 1201). — Säulen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 168—169°. Leicht löslich in Chloroform und in warmem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Benzin. Löslich in verd. Säuren.

O-Salicoyl-hydrobromchinin $C_{27}H_{29}O_4N_2Br = NC_7H_{11}(CHBr\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus O-Salicoyl-chinin und Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) in der Kälte (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 231961; *C.* **1911** I, 936; *Frdl.* **10**, 1201). — Pulver. Schmilzt unscharf bei 106—114°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, schwer in heißem Benzin. Löslich in verd. Säuren. — Gibt mit Jod, Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure eine dem Herapathit entsprechende hellbraungelbe Verbindung.

[5 - (α.β - Dibrom - äthyl] - chinuclidyl - (2)] - [6 - methoxy - chinolyl - (4)] - carbinol, Chinindibromid $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2 = NC_7H_{11}(CHBr\cdot CH_2Br)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 496)*. Antipyretische Wirkung und Giftwirkung bei Kaninchen: SCHROEDER, *Ar. Pth.* **72**, 373, 382. Wirkung auf Bakterienwachstum: SCH., *Ar. Pth.* **72**, 367.

[5-(α-Jod-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrojodchinin $C_{20}H_{25}O_2N_2I = NC_7H_{11}(CHI\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 497)*. {Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge .... *M.* **14**, 428)}; BÖTTCHER, HOROWITZ (*M.* **33**, 581) erhielten bei dieser Reaktion Chinin, α-Isochinin (S. 171), β-Isochinin (S. 163) (= dem Isochinin des *Hptw.*) und Nichin.

Hydrojodchinin-O-carbonsäureäthylester $C_{22}H_{29}O_4N_2I = NC_7H_{11}(CHI\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus Hydrojodchinin und Chlorameisensäureäthylester in siedendem Äther (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 231961; *C.* **1911** I, 936; *Frdl.* **10**, 1201). —

Gelbliches Pulver. F: 74—78°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und Benzin. Löslich in verd. Säuren.

[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[5-nitro-6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Ch5-Nitro-hydrochinin $C_{20}H_{25}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Hydrochininsulfat mit einem Gemisch gleicher Volumina konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 283537; *C.* **1915** I, 1032; *Frdl.* **12**, 752; JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **42** [1920], 1483) oder mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° (J., H.). — Gelbliche Schuppen (aus wäßrig-alkoholischer Essigsäure durch Ammoniak). F: 209—212° (Ch. Z. & Co.); zersetzt sich bei 220—222° (J., H.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Benzol, sehr schwer löslich in Äther (J., H.). $[\alpha]_D^{25}$: —200,0° (Chloroform; c = 1,4) (J., H.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Ch 5-Amino-hydrochinin (Ch. Z. & Co.; J., H.).

$C_2H_5 \cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH—CH(OH)—$ [Chinolinrest mit $CH_3 \cdot O$, $O_2N \cdot$, N]

2. ***[5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I.

a) ***[5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol aus Cinchonin, Oxydihydrocinchonin, Oxyhydrocinchonin*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I.

I. $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH \cdot CH(OH) \cdot$ [Chinolinrest, N]; Chld, Ch

α) ***α-Form, α-Oxyhydrocinchonin*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I (*S. 497*). Liefert beim Erhitzen mit 50%iger Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor auf 110° Hydrobromcinchonin und geringere Mengen Hydrobromapocinchonin, Apocinchonin, α- und β-Cinchonhydrin (S. 125), α- und β-Isocinchonin (Syst. No. 4495) und Cinchoniretin (s. u.) (LÉGER, *C. r.* **166**, 904; **169**, 798; *Bl.* [4] **23**, 328; **27**, 58; JUNGFLEISCH, L., *A. ch.* [9] **14** [1920], 73, 91, 159). Gibt bei 48-stündigem Kochen mit 50%iger Schwefelsäure, in besserer Ausbeute bei kürzerem Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 115°, Apocinchonin, β-Isocinchonin und wenig α-Isocinchonin; bei der Umsetzung mit 50%iger Schwefelsäure bildet sich daneben eine als Cinchonirin bezeichnete amorphe Base (L., *C. r.* **166**, 904; **168**, 405; *Bl.* [4] **23**, 331; **25**, 266; vgl. a. J., L., *A. ch.* [9] **14**, 77). Gibt mit Natriumhypobromit Tetrabromkohlenstoff, mit Natriumhypojodit Jodoform (L., *C. r.* **166**, 905; *Bl.* [4] **23**, 333).

β) ***β-Form, β-Oxyhydrocinchonin*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I (s. o.) (*S. 498*). Liefert beim Erhitzen mit 50%iger Bromwasserstoffsäure dieselben Produkte wie α-Oxyhydrocinchonin (s. o.) (LÉGER, *C. r.* **168**, 404; *Bl.* [4] **25**, 261; vgl. JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 90). Gibt bei 48-stündigem Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure auf Siedetemperatur oder bei 5-stündigem Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 115° Apocinchonin, α-Isocinchonin und weniger β-Isocinchonin; bei längerem Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure steigt die Ausbeute an β-Isocinchonin auf Kosten des α-Isocinchonins (L., *C. r.* **168**, 405; *Bl.* [4] **25**, 263; J., L., *A. ch.* [9] **14**, 94). Gibt mit Natriumhypobromit Tetrabromkohlenstoff (L., *C. r.* **168**, 406; *Bl.* [4] **25**, 268).

Cinchoniretin $C_{19}H_{22}ON_2$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure auf Apocinchonin, α- und β-Oxyhydrocinchonin (LÉGER, *Bl.* [4] **23**, 142, 331; JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 76, 93, 152; vgl. a. L., *C. r.* **166**, 78; *Bl.* [4] **23**, 142 Anm. 1). — Amorph. — Oxalat $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_2H_2O_4$. Amorph. $[\alpha]_D^{18}$: +40,4° (Wasser; c = 1).

b) ***[5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol aus Cinchonidin, Oxydihydrocinchonidin, Oxyhydrocinchonidin*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I (s. o.). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Cinchonidin mit 50%iger Schwefelsäure (LÉGER, *C. r.* **169**, 68; *Bl.* [4] **25**, 575). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 242—243° (korr.; Zers.). $[\alpha]_D^{22}$: —101,7° (Alkohol; c = 1); $[\alpha]_D^{22}$: —135° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 1, bezogen auf die Base). — Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 115° entstehen Apocinchonidin und β-Cinchonidin (S. 131). Gibt mit Natriumhypobromit Tetrabromkohlenstoff, mit Natriumhypojodit Jodoform. Liefert mit Acetanhydrid bei 80° ein amorphes Diacetylderivat $C_{23}H_{28}O_4N_2$. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — Basisches Oxalat $2C_{19}H_{24}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_8O_2N_2$.

1. *2.7-Dioxy-phenazin* $C_{12}H_8O_2N_2$, Formel I.

Anhydro-[9-phenyl-2.7-dioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Phenyl-7-oxy-phenazon-(2), Safranol $C_{18}H_{12}O_2N_2$, Formel II bezw. III *(S. 501)*. Absorptionsspektrum in Natronlauge und in konz. Salzsäure: BALLS, HEWITT, NEWMAN, *Soc.* **101**, 1845.

9-Phenyl-7-methoxy-phenazon-(2), Safranol-methyläther $C_{19}H_{14}O_2N_2 = N_2C_{18}H_{11}O(O\cdot CH_3)$ *(S. 502)*. Liefert mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150° 9-Phenyl-2.7-dimethoxy-phenazinium-methylsulfat (KEHRMANN, *A.* **372**, 353).

9-Phenyl-2.7-dimethoxy-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus Safranol-methyläther und Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150° (KEHRMANN, *A.* **372**, 353). — Über eine wäßr. Lösung der freien Base vgl. K., *A.* **372**, 355. Eine mit Natriumdicarbonat versetzte wäßr. Lösung des Chlorids entfärbt sich langsam unter Abscheidung eines gelben Niederschlags (Pseudobase?). Das Chlorid wird durch Natronlauge unter Bildung von Safranol-methyläther verseift. — Die Salze lösen sich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergeht. — Chlorid. Goldgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Bromid. Orangerote, blauschimmernde Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — Jodid. Orangerote Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Dichromat $(C_{20}H_{17}O_2N_2)_2Cr_2O_7$. Gelbbraune Blättchen. — Nitrat. Goldgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{20}H_{17}O_2N_2\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Orangefarbene Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2. *2'.6'-Dioxy-[pyridino-4'.3':2.3-chinolin], 5.7-Dioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin* $C_{12}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-pyridin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 249) oder Glutazin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 656) beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd auf 160° oder beim Kochen mit 2-Amino-benzaldehyd in Wasser oder Eisessig, neben 6-Oxy-[dichinolino-2'.3':2.3; 2''.3'':4.5-pyridin] (Syst. No. 3842) (NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **52**, 486). — Scharlachrote Nadeln mit $1C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 375° (Zers.). Unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin. Löslich in konz. Salzsäure und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, in Alkalilaugen und in Ammoniak mit roter Farbe, die beim Verdünnen in Orangegelb übergeht. — Die alkal. Lösungen werden durch Zinkstaub entfärbt und nehmen beim Schütteln mit Luft die rote Farbe wieder an. Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 215° Chinaldin und Chinaldin-carbonsäure-(3). Liefert beim Kochen mit 25%iger Natronlauge eine Säure $C_{12}H_9O_4N$ [vielleicht Chinolin-carbonsäure-(3)-essigsäure-(2)[1]); unbeständige Krystalle mit $1H_2O$ aus Alkohol; F: 250°]. Beim Kochen mit 2-Amino-benzaldehyd in Eisessig erhält man 6-Oxy-[dichinolino-2'.3':2.3;2''.3'':4.5-pyridin]. Gibt mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in alkal. Lösung [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 8⟩-5.7-dioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (Syst. No. 3784). — $C_{12}H_8O_2N_2 + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Orangegelbe Krystalle.

Acetylderivat $C_{14}H_{10}O_3N_2 = [C_{12}H_7O_2N_2](CO\cdot CH_3)$. Goldgelbe, mikroskopische Platten (aus Eisessig). Schmilzt bei 324—330°, zersetzt sich bei 350° (NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **52**, 488). Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig. In konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure unverändert löslich. Unlöslich in kalten Alkalilaugen; löst sich beim Erwärmen unter allmählicher Verseifung.

Benzoylderivat $C_{19}H_{12}O_3N_2 = [C_{12}H_7O_2N_2](CO\cdot C_6H_5)$. Goldgelbe Nadeln mit $1C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 295° (Zers.) (NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **52**, 489). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton, leicht in siedendem Eisessig, sehr leicht in Nitrobenzol.

---

[1]) Vgl. dazu auch *Hptw. Bd. XXII, S. 171.*



2. Bis-[4-oxy-phenyl]-diazomethan $C_{13}H_{10}O_2N_2 = (HO\cdot C_6H_4)_2C\langle{N \atop N}$.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C\langle{N \atop N}$ s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 641.

3. [Pyrryl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol

$C_{14}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

HC——CH ; HC·NH·C·CH(OH)· [Chinolinrest mit OH und N]

[Pyrryl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{15}H_{14}O_2N_2 = NC_4H_4\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Durch Reduktion von [Pyrryl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton mit Zinkstaub, Essigsäure und Salzsäure (KARRER, *B.* **50**, 1506). — Krystallpulver (aus Äther). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol. Löslich in der berechneten Menge Salzsäure. Wird durch überschüssige Mineralsäuren in rote Harze verwandelt.

[Pyrryl-(2)]-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{16}H_{16}O_2N_2 = NC_4H_4\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot C_2H_5)N$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KARRER, *B.* **50**, 1507). — Krystalle (aus Äther). F: 185°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Löslich in der berechneten Menge verd. Salzsäure. Wird durch überschüssige Mineralsäuren in pyrrolrotartige Produkte verwandelt.

4. 4-Oxy-5-phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{15}H_{14}O_2N_2$ =

HO·HC———C·C_6H_4·OH
C_6H_5·HC·NH·N

4-Oxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{16}H_{16}O_2N_2$ =
HO·HC———C·C_6H_4·O·CH_3
C_6H_5·HC·NH·N
. *B.* Aus α-Phenyl-α'-anisoyl-äthylenoxyd und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2791). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176° bis 177° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Aceton. Löslich in verd. Salzsäure. — Liefert beim Kochen mit Eisessig oder alkoh. Alkalilauge 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol.

1-Acetyl-4-acetoxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{20}H_{20}O_4N_2$ =
CH_3·CO·O·HC————C·C_6H_4·O·CH_3
C_6H_5·HC·N(CO·CH_3)·N
. *B.* Aus 4-Oxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2791). — Prismen (aus Eisessig). F: 195—196°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, leicht in Eisessig.

1-Nitroso-4-oxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{16}H_{15}O_3N_3$ =
HO·HC———C·C_6H_4·O·CH_3
C_6H_5·HC·N(NO)·N
. *B.* Aus 4-Oxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2791). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Benzol. — Gibt bei der LIEBERMANNschen Reaktion eine grüne Färbung.

1-Nitroso-4-acetoxy-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{18}H_{17}O_4N_3$ =
CH_3·CO·O·HC———C·C_6H_4·O·CH_3
C_6H_5·HC·N(NO)·N
. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2792). — Hellgelbe Prismen (aus Aceton und Alkohol). F: 177° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aceton.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{22}O_2N_2$.

1. *[5-Äthyliden-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Apochinin* $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

CH_3·CH:C—CH—CH_2 ; CH_2 ; CH_2 ; H_2C—N——CH·CH(OH)· [Chinolinrest mit OH und N]

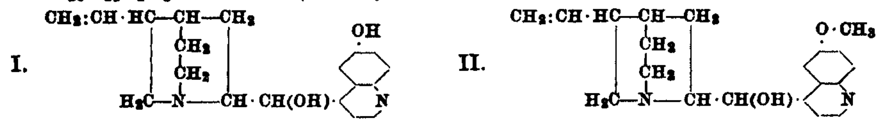
Apochinin-methyläther, β-Isochinin $C_{20}H_{24}O_2N_2$ = $NC_7H_{10}(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 505)*. *B.* Neben α-Isochinin (S. 171) bei 3-stündigem Erhitzen von saurem Chininsulfat mit Schwefelsäure (D: 1,61) auf 100° (BÖTTCHER, HOROWITZ, *M.* **32**, 794; **33**, 570, 576). Neben α-Isochinin

beim Kochen von Hydrochlorisochinin (S. 159 Anm.) mit alkoh. Kalilauge (Chininfabr. ZIMMER & Co., Priv.-Mitt.). Zur Bildung aus Hydrojodchinin vgl. a. B., H., *M.* **33**, 581. — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 189° (korr.) (B., H., *M.* **33**, 576). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol und Petroläther (B., H.). $[\alpha]_D^{16}$: —192,4° (80%iger Alkohol; c = 0,5), —195,4° (80%iger Alkohol; c = 1), —191,7° (80%iger Alkohol; c = 2) (B., H.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCl + {}^1/_3H_2O$. Nadeln (B., H., *M.* **33**, 579). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 6H_2O$. Nadeln (B., H.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen (B., H.). — Oxalat $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (B., H.). — Neutrales Tartrat. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (B., H.).

2. *[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol* $C_{19}H_{22}O_2N_2$, Formel I.

a) *Sterisch dem Cinchonin entsprechendes [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Cupreidin* $C_{19}H_{22}O_2N_2$, Formel I.

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Chinidin, Conchinin $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Formel II *(S. 506). B.* Neben Chinin bei der Reduktion von Chininon



(Syst. No. 3635) mit Aluminiumpulver in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (RABE, KINDLER, *B.* **51**, 467). — Rhombisch (WHERRY, YANOVSKY, *Am. Soc.* **40**, 1069). Optisches Verhalten der Krystalle: WRIGHT, *Am. Soc.* **38**, 1655; WH., Y. Fluoresciert bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in festem Zustand blaßblau (RABE, MARSCHALL, *A.* **382**, 362). Bei 25° löst sich 1 g Chinidin in 6900 cm³ Wasser (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837), in 4 cm³ Chloroform, 150 cm³ Methanol, 45 cm³ Alkohol, in 84 cm³ Benzol, in 3 cm³ eines Gemisches aus 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Chloroform, in 8 cm³ eines Gemisches aus 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Benzol, in 4 cm³ eines Gemisches aus 1 Vol. Methanol und 4 Vol. Chloroform oder in 15 cm³ eines Gemisches aus 1 Vol. Methanol und 4 Vol. Benzol (SCH., *Am. J. Pharm.* **85**, 441; *C.* **1913** II, 1828). Chinidin löst sich in wäßr. Natriumphenolat-Lösung (NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 128). $[\alpha]_D^{15}$: +243,5° (99%iger Alkohol; c = 0,8) (RABE, *A.* **373**, 100). Elektrische Leitfähigkeit einer 0,5 n-Lösung in Acetophenon bei 16—17°: CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 567. Leitfähigkeitstitration: GOUBAU, *C.* **1914** II, 172. — Chinidin beschleunigt die Zersetzung der Camphocarbonsäuren in Acetophenon-Lösung bei 75° und 85°, und zwar die der d-Säure stärker als die der l-Säure; aus dl-Camphocarbonsäure erhält man hierbei l-Camphocarbonsäure und d-Campher (FAJANS, *Ph. Ch.* **73**, 43, 58); analog verhält sich Chinidin gegenüber den 3-Brom-campher-carbonsäuren-(3) in Benzoesäureäthylester und Acetophenon bei 40° (F., *Ph. Ch.* **73**, 54; CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 549, 560, 563). Beschleunigt die Kondensation von Benzaldehyd mit wasserfreier Blausäure in Chloroform sehr stark, und zwar entsteht in Gegenwart von Chinidin schwach linksdrehendes Mandelsäurenitril (BREDIG, FISKE, *Bio. Z.* **46**, 10). — Umlagerung in Chinotoxin beim Erhitzen mit Essigsäure: RABE, *B.* **45**, 2929. Beim Erhitzen von Chinidinsulfat mit 25 n-Schwefelsäure auf 100° entsteht überwiegend Isochinidin (F: 142°) (Syst. No. 4514) (PFANNL, *M.* **32**, 243; PF., WÖLFEL, *M.* **34**, 966; PANETH, *M.* **32**, 260; vgl. a. KONOPNICKI, SUSZKO, *C.* **1930** I, 232); bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf saures Chinidinsulfat erhält man sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 70° fast ausschließlich Sulfonsäuren (PA., *M.* **32**, 265). Chinidin wird in salzsaurer Lösung durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumchlorür zu Dihydrochinidin (S. 150) reduziert (SKITA, *B.* **45**, 3317). Einw. von Chlor: BURACZEWSKI, ZBIJEWSKI, *C.* **1910** II, 1931. — Gibt mit Wasserstoffperoxyd + konz. Schwefelsäure eine gelbe, in Gegenwart von Kaliumferricyanid eine orangerote Färbung (SCHAER, *Ar.* **248**, 460). Dampft man eine Lösung von Chinidin mit Wasserstoffperoxyd + Salzsäure ein, so erhält man einen gelben Rückstand, der beim Befeuchten mit Ammoniak zuerst eine holzbraune, später eine dunkelsepiabraune Färbung gibt (SCH.). Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Gallussäure, Mekonsäure oder Mellitsäure: GRUTTERINK, *Fr.* **51**, 220.

$C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2I$. Gibt beim Erwärmen mit wäßr. Aceton Chinidin-hydrojodid und Jodaceton (KRAUZE, *C.* **1911** II, 1941). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCl + H_2O$. Das wasserfreie Salz schmilzt, rasch erhitzt, bei 258—259° (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 819). Bei 25° löst sich 1 Tl. in 86 Tln. Wasser (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837). $[\alpha]_D^{20}$: +200,8° (Wasser; c = 1,3, bezogen auf wasserfreies Salz) (H., J.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HBr$. Bei 25° löst sich 1 Tl. in 190 Tln. Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HI$. 1 Tl. löst sich bei 25° in 1220 Tln. Wasser

(SCH., *C.* **1910** I, 1837), bei 30° in 1197 Tln. Wasser (PFANNL, *M.* **32**, 250). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Einfluß von Natriumcarbonat auf die Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: ESCHBAUM, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **28** [1918], 404. Bei 25° löst sich 1 g in 95 cm³ Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837), in 12 cm³ Chloroform, in 2,5 cm³ Methanol, in 20 cm³ Alkohol, in 3 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Chloroform, in 12 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Benzol, oder in 5 cm³ eines Gemisches von 1 Vol. Methanol und 4 Vol. Benzol; unlöslich in Benzol (SCH., *Am. J. Pharm.* **85**, 441; *C.* **1913** II, 1828). — Verbindungen mit Mercurinitrit: RÂY, *Soc.* **111**, 507. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + SbCl_3$. Gelbe Prismen (THOMSEN, *C.* **1911** I, 1515; *J. pr.* [2] **84**, 417). — Verbindung mit Benzol $C_{20}H_{24}O_2N_2 + {}^1/_2C_6H_6$. Optisches Verhalten der Krystalle: WHERRY, YANOVSKY, *Am. Soc.* **40**, 1068. — Verbindung mit Alkohol $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2H_6O$. Optisches Verhalten der Krystalle: WH., Y., *Am. Soc.* **40**, 1067. — Salz der inaktiven Phenylazidoessigsäure. Krystalle (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 224). — Salz des sauren Phthalsäureesters des l-Äthylpropylcarbinols $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_{18}O_4$ s. Ergw. Bd. IX, S. 352. — Salz der l-Tropasäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_9H_{10}O_3$ s. Ergw. Bd. X, S. 114. — Salze der d-Weinsäure: $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$ (vgl. a. Ergw. Bd. III/IV, S. 175). 1 Tl. löst sich bei 25° in 35 Tln. Wasser (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 3H_2O$ (vgl. a. Ergw. Bd. III/IV, S. 175). 1 Tl. löst sich bei 25° in 310 Tln. Wasser (SCH.). — Salze der d- und l-Camphocarbonsäure. Elektrische Leitfähigkeit in Acetophenon bei 16—17°: CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 567.

Chinidin-Chld-hydroxymethylat $C_{21}H_{28}O_3N_2$ = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)·CH(OH)·C_9H_5(O·CH_3)N *(S. 509)*. — Chlorid $C_{21}H_{27}O_2N_2 \cdot Cl + H_2O$. Prismen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt wasserfrei bei 250—251° unter Zersetzung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2099). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Aceton und Benzol. $[\alpha]_D^{21}$: +253,1° (Wasser; c = 1,5, bezogen auf wasserfreies Salz).

Chinidin-Chld-hydroxybenzylat $C_{27}H_{32}O_3N_2$ = (HO)($C_6H_5 \cdot CH_2$)NC_7H_{11}(CH:CH_2)·CH(OH)·C_9H_5(O·CH_3)N *(S. 510)*. — Chlorid $C_{27}H_{31}O_2N_2 \cdot Cl + 2H_2O$. Gelbliche Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 180° unter Zersetzung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2099). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Aceton. $[\alpha]_D^{21,5}$: +219,9° (Wasser; c = 0,6, bezogen auf wasserfreies Salz).

N(Chld)-[Aminoformyl-methyl]-chinidiniumhydroxyd $C_{22}H_{29}O_4N_3$ = (HO)(H_2N·CO·CH_2)NC_7H_{11}(CH:CH_2)·CH(OH)·C_9H_5(O·CH_3)N. *B.* Das Jodid entsteht aus Chinidin und Jodacetamid in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2100). — Chlorid $C_{22}H_{28}O_3N_3 \cdot Cl + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sintert wasserfrei bei 187—191°; F: ca. 205° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Chloroform und Aceton. $[\alpha]_D^{22}$: +207,2° (Wasser; c = 1,0, bezogen auf wasserfreies Salz). — Jodid $C_{22}H_{28}O_3N_3 \cdot I + 1{}^1/_2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz schmilzt bei ca. 190° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, leicht löslich in Aceton. $[\alpha]_D^{22,5}$: +166,2° (absol. Alkohol; c = 1,0, bezogen auf wasserfreies Salz).

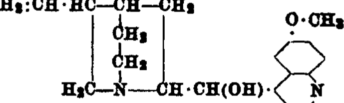
N(Chld)-[Ureidoformyl-methyl]-chinidiniumhydroxyd $C_{23}H_{30}O_5N_4$ = (HO)(H_2N·CO·NH·CO·CH_2)NC_7H_{11}(CH:CH_2)·CH(OH)·C_9H_5(O·CH_3)N. *B.* Das Jodid entsteht aus Chinidin und Jodacetyl-harnstoff in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2100). — Chlorid $C_{23}H_{29}O_4N_4 \cdot Cl$. Spieße mit $3{}^1/_2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 176—178° unter Zersetzung. Das Hydrat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, das wasserfreie Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aceton und Chloroform, schwer in Benzol. $[\alpha]_D^{22,5}$: +170,9° (Wasser; c = 1,3, bezogen auf wasserfreies Salz). — Jodid $C_{23}H_{29}O_4N_4 \cdot I$. Tafeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 170—175° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, ziemlich schwer in Chloroform, schwer in Benzol.

b) ***Sterisch dem Cinchonidin entsprechendes [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Cuprein*** $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 510)*. Nadeln oder Tafeln mit $2H_2O$ (aus Äther), wasserfreie Tafeln (aus verd. Alkohol); schmilzt wasserfrei bei 202° (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **51**, 1327). Absorptionsspektrum von Cuprein in Alkohol: DOBBIE, FOX, *Soc.* **101**, 79. $[\alpha]_D^{20}$: —174,4° (96%iger Alkohol; c = 0,8); $[\alpha]_D^{20}$: —175,7° (Methanol; c = 0,5) (G., H.). — Bei der Hydrierung der Base in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat oder Palladium-Kieselgur in Alkohol oder des Hydrochlorids in Gegenwart von Nickel-Kieselgur in Wasser bildet sich Hydrocuprein (S. 151) (G., H., *B.* **51**, 1328). Cuprein liefert in sodaalkalischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[5-benzolazo-6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol (Syst. No. 3784); reagiert analog mit diazotierter Sulfanilsäure (G., H., *B.* **52**, 909). — Cuprein gibt mit Chlorwasser oder Bromwasser und Ammoniak eine blaßgelbe Färbung, die allmählich in Grün übergeht; die Lösung fluoresciert blau (G., H.,

```
CH2:CH·HC—CH—CH2                OH
        |    CH2 |
        |    CH2 |
   H2C——N————CH · CH(OH)·<chinolyl>N
```

B. **51**, 1327). Gibt in ammoniakalischer Lösung auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd und Kupfersulfat eine grüne Färbung und einen blaugrünen Niederschlag (DENIGÈS, *C. r.* **151**, 1354). Mit Titandioxyd in konz. Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Färbung (D., *Bl.* [4] **19**, 310). — $2C_{19}H_{22}O_2N_2 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Methanol, Amylalkohol oder Wasser). F: 257° (Zers.) (G., H., *B.* **51**, 1328). Löslich in siedendem Wasser mit gelber Farbe. — Das von HESSE (*A.* **230**, 59) und OUDEMANS (*R.* **8**, 164) beschriebene Salz $2C_{19}H_{22}O_2N_2 + H_2SO_4 + 6H_2O$ wurde von GIEMSA, HALBERKANN nicht erhalten. — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbliche Tafeln (aus Wasser). Verliert $1H_2O$ innerhalb 24 Stunden über Schwefelsäure, rasch bei 100°; wird bei 130—140° wasserfrei; nimmt an der Luft schnell wieder $2H_2O$ auf (G., H.). $[\alpha]_D^{20}$: —197,9° (Wasser; c = 1,2). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violettstichig braunrote Färbung.

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Cuprein-methyläther, Chinin $C_{20}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 511*). *B.* Aus Cuprein durch Einw. von Dimethylsulfat in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **51**, 1330) oder durch Versetzen einer Lösung in Amylalkohol mit äther. Diazomethan-Lösung (G., H.). Neben Chinidin bei der Reduktion von Chininon (Syst. No. 3635) mit Aluminiumpulver in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (RABE, KINDLER, *B.* **51**, 466).



Physikalische Eigenschaften.

Das Trihydrat entsteht beim Verdunsten einer Lösung des Hydrobromids in 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Aceton, der verd. Ammoniak bis zur bleibenden Trübung zugesetzt ist (VILLE, *Bl.* [4] **11**, 399). Das Trihydrat krystallisiert in Nadeln und schmilzt auf Quecksilber bei 89—90° unter Abgabe des Krystallwassers (V.). Wasserfreie Krystalle erhält man beim Einleiten eines ammoniakhaltigen Luftstroms in eine wäßr. Lösung von Chininhydrobromid bei 100° (V.). Optische Eigenschaften der wasserfreien Krystalle: WRIGHT, *Am. Soc.* **38**, 1655; WHERRY, YANOVSKY, *Am. Soc.* **40**, 1066. Sublimiert im Vakuum zwischen 133° und 148° (EDER, *C.* **1913** II, 91). Frisch gefälltes Chinin rotiert auf Wasser (GEPPERT, *C.* **1919** I, 684). — 10 cm³ absol. Alkohol lösen bei ca. 17° 10,2 g, bei 50° ca. 11 g Chinintrihydrat, bei 17° 4,89 g, bei 50° 6,40 g wasserfreies Chinin (VANINO, *Ar.* **252**, 401; vgl. a. SCHAEFER, *C.* **1913** II, 1828). Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff bei 20°: GORI, *C.* **1914** I, 1378. 1 Tl. wasserfreies Chinin löst sich bei Siedehitze in 4,6 Tln. Benzol (VAN ITERSON-ROTGANS, *Ph. Ch.* **87**, 313). 1 Tl. wasserfreies Chinin löst sich bei 20° in 1060 Tln. 10%igem Ammoniak (SCHOLTZ, *Ar.* **250**, 419). Bei 20° lösen 100 Tle. Diäthylamin 57, 100 Tle. Anilin 14,5, 100 Tle. Piperidin 119, 100 Tle. Pyridin 101 Tle. wasserfreies Chinin (SCHO.). 100 Tle. siedendes Anilin lösen 300 Tle. wasserfreies Chinin (SCHO.). Löslichkeit in wäßrigem, 50%igem Pyridin bei 20—25°: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1401. Chinin löst sich in wäßr. Lösungen der Natriumsalze von Phenol, Benzoesäure, Hippursäure, Salicylsäure (NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 124, 128, 130, 176), Cholsäure und Desoxycholsäure (WIELAND, SORGE, *H.* **97**, 25). Zustandsdiagramm des Systems Chinin-Benzol: VAN ITERSON-ROTGANS, *Ph. Ch.* **87**, 305; *C.* **1913** II, 2139. — Oberflächenspannung von Lösungen in Wasser und in verd. Alkoholen: BERCZELLER, HETÉNYI, *Bio. Z.* **84**, 123. — $[\alpha]_D^{15}$: —158,2° (99%iger Alkohol; c = 2) (RABE, *A.* **373**, 100); $[\alpha]_D$: —170,5° (50%iger Alkohol; c = 4), —262,1° (mit Schwefelsäure neutralisierte Lösung in 50%igem Alkohol; c = 4), —276,4° (mit Schwefelsäure neutralisierte wäßrige Lösung; c = 4) (CARR, REYNOLDS, *Soc.* **97**, 1334). Absorptionsspektrum von Chinin in Alkohol und bei Gegenwart von 2 Mol HCl in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **99**, 1260; D., FOX, *Soc.* **101**, 78. Lichtabsorption von Chinin in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: PLOTNIKOW, *Ph. Ch.* **79**, 374. Lichtabsorption von Chininsulfat-Rhodamin-Gemischen in wäßr. Lösungen: P. Chinin fluoresciert in festem Zustand im ultravioletten Licht intensiv blau; Fluorescenz von Lösungen in Alkohol, Äther und Chloroform sowie in anorganischen und organischen Säuren: RABE, MARSCHALL, *A.* **382**, 362. — Elektrische Leitfähigkeit einer 0,5 n-Lösung in Acetophenon bei 16—17°: CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 567. Leitfähigkeitstitration: GOUBAU, *C.* **1914** II, 172; DUTOIT, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* **14**, 357. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe bei 16—18° k_1: $2{,}6 \times 10^{-6}$ (colorimetrisch bestimmt mit Phenolphthalein als Indicator), der 2. Stufe bei 16—18° k_2: $1{,}3 \times 10^{-10}$ (aus der Hydrolyse des Dihydrochlorids colorimetrisch bestimmt mit Methylorange als Indicator) (BARRATT, *Z. El. Ch.* **16**, 130). Zerstäubungselektrizität von Chinin enthaltenden Lösungen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 242. Einfluß von Chinin auf die elektrolytische Abscheidung von Antimon: MAZZUCCHELLI, *G.* **44** II, 416; von Zink: M., *R. A. L.* [5] **23** II, 505, 631. — Chinin beschleunigt die Zersetzung der Camphocarbonsäuren in Acetophenon-Lösung bei 75°, und zwar die der l-Säure stärker als die der d-Säure; aus dl-Camphocarbonsäure erhält man hierbei d-Camphocarbonsäure und l-Campher (FAJANS, *Ph. Ch.* **73**, 41, 57); analog verhält sich Chinin gegenüber den 3-Brom-campher-carbonsäuren-(3) in Benzoesäureäthylester und Acetophenon bei 40°

(F., *Ph. Ch.* **73**, 54; CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 554, 559, 562). Beschleunigt die Kondensation von Benzaldehyd mit wasserfreier Blausäure in Chloroform sehr stark, und zwar entsteht in Gegenwart von Chinin schwach rechtsdrehendes Mandelsäurenitril (BREDIG, FISKE, *Bio. Z.* **46**, 10).

Chemisches Verhalten.

Die Umwandlung von Chinin in Chinotoxin durch Erhitzen des sauren Sulfats $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 7H_2O$ beginnt bereits bei 60° (HOWARD, CHICK, *C.* **1918** I, 552); Einfluß von Wasser auf die Umwandlung bei 60° und 90°: H., CH. Chinin wird beim Erhitzen mit 1n-HCl im Rohr auf ca. 98° nicht in Chinotoxin umgelagert (RABE, *B.* **45**, 2929; BIDDLE, *Am. Soc.* **34**, 513; *B.* **45**, 526), während Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Milchsäure auch bei 36° Umwandlung in Chinotoxin bewirken (B.). Sehr langsam erfolgt die Umwandlung in Chinotoxin auch beim Erhitzen mit verd. Alkohol und Benzol (R.). Bei 3-stündigem Erhitzen von saurem Chininsulfat mit Schwefelsäure (D: 1,61) auf 100° entstehen α-Isochinin (S. 171) und β-Isochinin (S. 163) (BÖTTCHER, HOROWITZ, *M.* **32**, 794; **33**, 570)[1]). Einfluß des Lichts auf die Geschwindigkeit der Oxydation von Chininsulfat durch Chromschwefelsäure bei 25° und 60°; DHAR, *Soc.* **111**, 747; *A. ch.* [9] **11**, 189. Reduktion zu Dihydrochinin s. bei diesem, S. 152. Leitet man 1 Mol Chlor in eine Lösung von Chinin-hydrochlorid in Salzsäure-Eisessig, so erhält man Chinindichlorid (S. 160); versetzt man dagegen eine salzsaure Lösung von Chinin-hydrochlorid in der Kälte mit der 1 Mol Chlor enthaltenden Menge Chlorwasser, so entsteht hauptsächlich Chloroxydihydrochinin (S. 180), wendet man die 2 Mol Chlor enthaltende Menge Chlorwasser an, so entsteht [5-(β-Chlor-α-oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5-chlor-6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol (S. 180), bei Anwendung der 3 Mol Chlor entsprechenden Menge Chlorwasser entsteht [5-(β-Chlor-α-oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5.5-dichlor-6-oxo-5.6-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol (Syst. No. 3636) (CHRISTENSEN, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **25**, 256, 262, 274; *C.* **1915** II, 542; vgl. COMANDUCCI, *C.* **1910** I, 1885; BURACZEWSKI, ZBIJEWSKI, *C.* **1910** II, 1931). Bei der Einw. von unterchloriger Säure auf Chinin in Salpetersäure entsteht das Nitrat des Chloroxydihydrochinins (CHR., *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **25**, 261; *C.* **1915** II, 542). Chinin addiert beim Aufbewahren in Chlorwasserstoff-Atmosphäre 3 Mol Chlorwasserstoff (EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 632). Gibt bei der Einw. von Acetylchlorid in äther. Lösung ein krystallines Produkt, das bei 125° erweicht und bei 200° schmilzt (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1409).

Biochemisches Verhalten.

Oxydation von Chinin durch pflanzliche Enzyme: CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **27** II, 298. — Zur physiologischen Wirkung von Chinin vgl. z. B. VELEY, WALLER, *C.* **1910** I, 1275; MOLDOVAN, *Bio. Z.* **47**, 421; KLOCMAN, *H.* **80**, 28; TRENDELENBURG, *Ar. Pth.* **69**, 105; SCHROEDER, *Ar. Pth.* **72**, 372; SUGIMOTO, *Ar. Pth.* **74**, 39; SECHER, *Ar. Pth.* **78**, 445; BIBERFELD, *Ar. Pth.* **79**, 365; FÜHNER, *Ar. Pth.* **82**, 66; MIRONESCU, *C. r.* **158**, 893; GAUTIER, *C. r.* **164**, 591; CLERC, PEZZI, *C. r.* **169**, 1117. Chinin hemmt die Zellatmung (GRAFE, *H.* **79**, 433) und die Blutgerinnung (ZAK, *Ar. Pth.* **70**, 47). Über das Verhalten von Chinin im menschlichen bezw. tierischen Organismus vgl. z. B. KATZ, *Bio. Z.* **36**, 144; HALBERKANN, *Bio. Z.* **95**, 24; LÖWENSTEIN, KOSIAN, *Bio. Z.* **99**, 236; BIBERFELD, *Ar. Pth.* **79**, 380; KOLDEWIJN, *Ar.* **248**, 635; HARTMANN, ZILA, *Ar. Pth.* **83**, 221. — Zur bactericiden Wirkung des Chinins vgl. z. B. MORGENROTH, HALBERSTAEDTER, *C.* **1910** II, 754; M., TUGENDREICH, *Bio. Z.* **79**, 261; SCHAEFFER, *Bio. Z.* **83**, 269; BIELING, *Bio. Z.* **85**, 188; FRIEDENTHAL, *Bio. Z.* **94**, 64; SCHROEDER, *Ar. Pth.* **72**, 365. Einfluß auf das Wachstum von Schimmelpilzen und Hefen: EHRLICH, *Bio. Z.* **79**, 158. Einfluß auf die Atmung von Pflanzen und Samen: ZALESKI, REINHARD, *Bio. Z.* **27**, 470; **35**, 244; IWANOFF, *Bio. Z.* **32**, 89. Einfluß auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 311.

Analytisches.

Über den Chemismus der Thalleiochin-Reaktion und die Konstitution des hierbei entstehenden Produkts vgl. COMANDUCCI, *C.* **1911** I, 325; CHRISTENSEN, *C.* **1917** I, 87. Chinin gibt mit Wasserstoffperoxyd + konz. Schwefelsäure eine gelbe, bei Gegenwart von Kaliumferricyanid eine orangerote Färbung (SCHAER, *Ar.* **248**, 459). Dampft man eine Lösung von Chinin mit Wasserstoffperoxyd + Salzsäure ein, so erhält man einen citronengelben Rückstand, der beim Befeuchten mit Ammoniak zuerst eine holzbraune, später eine dunkelsepiabraune, beständige Färbung annimmt (SCH., *Ar.* **248**, 462). Mikrochemischer Nachweis mit

---

[1]) Über die entmethylierende Wirkung von 60%iger Schwefelsäure auf Chinin vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienenen Arbeiten von JARZYŃSKI, LUDWICZAKÓWNA, SUSZKO (*R.* **52** [1933], 839), HENRY, SOLOMON (*Soc.* **1934**, 1923), H., S., GIBBS (*Soc.* **1935**, 966); als Nebenprodukt wird in diesen Arbeiten nur β-Isochinin gefunden.

Hilfe von Kaliumdichromat, Kaliumferricyanid, Brenzweinsäure, Mekonsäure und anderen Säuren: GRUTTERINK, *Fr.* **51**, 215. — Zur Prüfung der Reinheit von Chinin bezw. Chininsalzen vgl. a. TUTIN, *C.* **1910** I, 1813; DAMBERGIS, KOMNENOS, *C.* **1910** II, 1507; KOLTHOFF, *C.* **1919** IV, 3. — Gravimetrische Bestimmung als Nitroprussidsalz: KRUYSSE, *C.* **1913** I, 469. Maßanalytische Bestimmung von Chininhydrochlorid in Gegenwart von Hämatoxylin als Indicator: FRERICHS, MANNHEIM, *Ar.* **253**, 124. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 278. Bestimmung von Chinin in Chinarinde auf gravimetrischem Wege als Chromat: VIGUERON, *C.* **1911** I, 844; durch Überführung in das Dihydrochlorid und Titration mit alkoh. Kalilauge: KATZ, *C.* **1911** I, 44; auf titrimetrischem Wege mit Hilfe von Pikrinsäure: RICHTER, *C.* **1913** I, 194; **1915** II, 288; AYE, *C.* **1913** I, 661. Zur Bestimmung von Chinin in Harn und Blut vgl. COCKBURN, BLACK, *C.* **1911** II, 995; KATZ, *Bio. Z.* **36**, 165; BALDONI, *C.* **1912** II, 554.

Salze und additionelle Verbindungen des Chinins.

Verbindungen mit einfachen anorganischen Säuren.

$C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCl + 2H_2O$ *(S. 521).* Schmilzt bei ca. 120° (SCHAEFER, *C.* **1910** II, 886), wasserfrei bei 155—160° (SCH.; HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 819). Rotiert auf Wasser (GEPPERT, *C.* **1919** I, 684). 1 Tl. löst sich bei 25° in 21 Tln. Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837). 1 Tl. löst sich in ca. 1000 Tln. Äther (SCH., *C.* **1910** II, 886). Löslichkeit in wäßr. Lösungen anorganischer Salze: TARUGI, *G.* **44** I, 136. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: TRAUBE, *Bio. Z.* **42**, 477; **98**, 199; TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* **46**, 116; BERCZELLER, SEINER, *Bio. Z.* **84**, 83; WINDISCH, DIETRICH, *Bio. Z.* **100**, 131; ESCHBAUM, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **28** [1918], 403. Veränderung der Oberflächenspannung wäßr. Lösungen durch Natriumcarbonat: TRAUBE, *Bio. Z.* **42**, 477; **98**, 199; ESCH.; TSCH.; durch Kalilauge und Kaliumdicarbonat: B., S.; durch Kalilauge und durch prim. und sek. Kaliumphosphat: W., D. $[\alpha]_D^{20}$: —149,8° (Wasser; c = 1,3, bezogen auf wasserfreies Salz) (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 819). Fluoresciert im festen Zustand im ultravioletten Licht blaßblau mit intensiv blau leuchtenden Stellen (RABE, MARSCHALL, *A.* **382**, 361 Anm. 3). Hämolytische Wirkung: FÜHNER, GREB, *Ar. Pth.* **69**, 351. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCl + 1^1/_2H_2O$ *(S. 521).* Vgl. dazu HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 819. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl$ *(S. 521).* 1 Tl. löst sich bei 25° in 0,7 Tln. Wasser (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837). Dichte wäßr. Lösungen bei 22°, 58° und 80°: MONTEMARTINI, BOVINI, *G.* **46** I, 162. Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit von unterkühltem Wasser: WALTON, BRANN, *Am. Soc.* **38**, 321. Optische Rotation wäßr. Lösungen zwischen 21° und 89°: M., B., *G.* **46** I, 164. Einfluß der Konzentration auf die optische Rotation bei 17°: ANDRÉ, LEULIER, *C.* **1910** II, 885. Dichte und optische Rotation von Gemischen mit Cinchonin-dihydrochlorid in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen: M., B., *G.* **46** I, 162, 168. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Calciumchlorid in Wasser: BONGIOVANNI, *G.* **42** I, 195. Prüfung auf Reinheit: DAMBERGIS, KOMNENOS, *C.* **1910** II, 1507. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HBr + H_2O$ *(S. 521).* Triboluminescenz: VAN ECK, *C.* **1911** II, 343. 1 Tl. löst sich bei 25° in 43 Tln. Wasser (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837). 1 Tl. löst sich in ca. 700 Tln. Äther (SCH., *C.* **1910** II, 886). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HBr + 3H_2O$ *(S. 521).* 1 Tl. löst sich bei 25° in 5 Tln. Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HI$ *(S. 521).* Triboluminescenz: VAN ECK, *C.* **1911** II, 343. 1 Tl. löst sich bei 25° in 205 Tln. Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3HI$. Nadeln. F: 42—45° (GOLUBEW, Ж. **47**, 17; *C.* **1916** I, 709). 1 Tl. löst sich in 22 Tln. kaltem Wasser. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$ *(S. 522).* Zur Bildung vgl. GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **51**, 1331. Geschwindigkeit der Wasserabgabe bei Temperaturen zwischen 71° und 150°: KALÄHNE, *Ann. Phys.* [4] **18**, 453. Leuchtet bei plötzlichem Erhitzen auf Temperaturen zwischen 100° und 180° auf, das Leuchten verschwindet für kurze Zeit und tritt beim Abkühlen wieder auf, die umgebende Luft wird dabei elektrisch geladen; die Erscheinung beruht auf der Abgabe und Aufnahme von Krystallwasser (LE BON, *C. r.* **130**, 892; K.); zu dieser Erscheinung vgl. ferner DE BROGLIE, BRIZARD, *C. r.* **152**, 136, 855; *C.* **1911** II, 1301; DE B., *C. r.* **152**, 1298. Aus 95%igem Alkohol umkrystallisiertes neutrales Sulfat schmilzt bei 214° (unkorr.); sehr schwer löslich in Essigester und Tetrachlorkohlenstoff, etwas leichter in Chloroform (PHELPS, PALMER, *Am. Soc.* **39**, 139, 140; *J. biol. Chem.* **29**, 202). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 8H_2O$ *(S. 522).* Läßt sich beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure vollständig entwässern (G., H., *B.* **51**, 1331). Fluoresciert im festen Zustand im ultravioletten Licht blau mit helleren Stellen (RABE, MARSCHALL, *A.* **382**, 361 Anm. 3). Fluorescenzspektrum von Chininsulfat in Alkohol oder Äther: DICKSON, *C.* **1912** I, 27. Photoelektrisches Verhalten: SAMSONOW, *C.* **1912** I, 1879; PAULI, *Ann. Phys.* [4] **40**, 688. 1 Tl. löst sich bei 25° in 700 Tln. Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837), bei 18° in 555 Tln. Wasser (KOLTHOFF, *C.* **1919** IV, 3). Löslichkeit in wäßr. Natriumchlorid- und Natriumsulfat-Lösungen: K. 1 Tl. löst sich bei 15° in 1303 Tln. Trichloräthylen (WESTER, BRUINS, *Pharm. Weekbl.* **51** [1914], 1444). Löslichkeit in Chloroform, Methanol und Alkohol bei 25°: SCHAEFER, *C.* **1913** II, 1828. Chininsulfat hemmt die

photochemische Oxydation von Natriumsulfit-Lösungen (MATHEWS, WEEKS, *Am. Soc.* **39**, 645). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 7H_2O$ *(S. 522).* Adsorption durch Fullererde: SEIDELL, *Am. Soc.* **40**, 313. 1 Tl. löst sich bei 25° in 8,5 Tln. Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837). Dichte wäßriger Lösungen bei 16°, 19,5°, 58° und 80°: MONTEMARTINI, BOVINI, *G.* **46** I, 162. Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit von unterkühltem Wasser: WALTON, BRANN, *Am. Soc.* **38**, 321. Optische Rotation wäßr. Lösungen zwischen 16° und 87°: M., B., *G.* **46** I, 164. Dichte und optische Rotation von Gemischen mit Cinchonin-bisulfat in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen: M., B., *G.* **46** I, 162, 168. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Kaliumsulfat in Wasser: BONGIOVANNI, *G.* **42** I, 194. Einfluß auf das Potential der Wasserstoff-Elektrode: MAZZUCCHELLI, *R. A. L.* [5] **24** I, 140.

S. 522, Z. 26/30 v. o. streiche den Passus „Leuchtet bei plötzlichem Erhitzen .... C. **1906** I, 59)". Herapathit $4C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2SO_4 + 2HI + 4HI + 6H_2O$ *(S. 522).* Titration des Jods im Herapathit: KATZ, *Bio. Z.* **36**, 186.

$2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2CrO_4 + 2H_2O$ *(S. 523).* 1 l gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 18° 239 mg Salz (KOLTHOFF, *C.* **1919** IV, 3). 1 Tl. löst sich bei 25° in 3150 Tln. Wasser (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837). Löslich in Chloroform (MEILLÈRE, *C.* **1912** II, 1494). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HNO_3 + H_2O$ *(S. 523).* 1 Tl. löst sich bei 25° in 70 Tln. Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_3PO_3$ *(S. 523).* 1 Tl. löst sich bei 25° in 35 Tln. Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837; II, 886). — Phosphat *(vgl. S. 523).* 1 Tl. löst sich bei 25° in 800 Tln. Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837). — Arsenat *(vgl. S. 523).* 1 Tl. löst sich bei 25° in 650 Tln. Wasser (SCH.).

Verbindungen von Chinin mit Metallsalzen und komplexen Säuren.

$C_{20}H_{24}O_2N_2 + Hg(NO_3)_2$. Amorphes, körniges Pulver (RÂY, *Soc.* **111**, 507). — Mit Nitraten seltener Erden in Aceton-Lösung erhielt BARNEBEY (*Am. Soc.* **34**, 1179) in Wasser lösliche Niederschläge der folgenden Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4YONO_3$, $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4LaONO_3$, $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4CeONO_3$, $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4NdONO_3$. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + SbCl_5$. Schwefelgelbes Krystallpulver (THOMSEN, *C.* **1911** I, 1515; *J. pr.* [2] **84**, 416). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O + H_2O$ (120°) (JENSEN, *C.* **1913** II, 443). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O + 7H_2O$. Blaugelbes Pulver. Verliert bei 120° 6 H_2O (JAVILLIER, GUÉRITHAULT, *C.* **1911** I, 1065).

Salze und additionelle Verbindungen aus Chinin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelt sind.

Verbindung mit Benzol $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_6$ *(S. 524).* Existiert zwischen 5,3° und 48° in zwei verschiedenen Modifikationen (VAN ITERSON-ROTGANS, *Ph. Ch.* **87**, 305). Optisches Verhalten der Krystalle beider Formen: WHERRY, YANOVSKY, *Am. Soc.* **40**, 1066. — Salz der Glycerin-α-phosphorsäure $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_9O_6P$ s. Ergw. Bd. I, S. 274. — Salz der Glycerin-β-phosphorsäure $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_9O_6P$ s. Ergw. Bd. I, S. 275. — Verbindung mit Benzaldehyd-Sulfit $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2C_7H_6O + 2H_2SO_3$. Krystallpulver. Zersetzt sich bei 85° (M. MAYER, *G.* **40** II, 411). Spaltet bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck Schwefeldioxyd ab. — Formiat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + CH_2O_2$ *(vgl. S. 525).* Krystalle mit 1 H_2O. F: 126°; schmilzt wasserfrei bei 149—150° (HAMPSHIRE, PRATT, *C.* **1913** II, 1282). Sehr schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff (PHELPS, PALMER, *Am. Soc.* **39**, 140; *J. biol. Chem.* **29**, 202). — Acetat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2H_4O_2$ *(S. 525).* 1 Tl. löst sich bei 25° in 50 Tln. Wasser (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837). — Propionat. F: 110—111° (unkorr.) (PH., P.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff. — Butyrat. F: 77,5° (unkorr.) (PH., P.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Tetrachlorkohlenstoff. — Salz der Crotonsäure *(S. 525).* Vgl. dazu STOERMER, STOCKMANN, *B.* **47**, 1789. — Benzoat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_6O_2$ *(S. 525).* 1 Tl. löst sich bei 25° in 360 Tln. Wasser (SCH., *C.* **1910** I, 1837). — Salz der inakt. Phenylazidoessigsäure. Nadeln (aus Wasser) (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 224). — Salz der linksdrehenden 5-Nitrohydrinden-carbonsäure-(2) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2C_{10}H_9O_4N$ s. Ergw. Bd. IX, S. 258. — Succinat $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_4 + 8H_2O$ *(S. 525).* Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 415. F: 192° (unkorr.); sehr schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff (PHELPS, PALMER, *Am. Soc.* **39**, 140). — Verbindungen von Chininsalzen mit Harnstoff: $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + CH_4ON_2 + 5H_2O$ *(S. 526).* Erweicht bei 65°, schmilzt wasserfrei bei 180—190° (SCH., *C.* **1910** I, 1725). Nach GOLUBEW (Ж. **46**, 193; *C.* **1914** I, 2184) enthält die Verbindung nur 3 H_2O, die bei 80° abgespalten werden, und zersetzt sich bei 130° bis 140°. Die krystallwasserhaltige Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, die wasserfreie Verbindung ist in Alkohol schwerer löslich, in Äther unlöslich (SCH.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HBr + CH_4ON_2 + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 70—75° (G., Ж. **46**, 190; *C.* **1914** I, 2184). Verliert das Krystallwasser bei 80°, zersetzt sich bei 130—140°. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 +$

$2HI + CH_4ON_2 + 5H_2O$. *B.* Durch Versetzen von Chininbisulfat und Harnstoff in Wasser mit Bariumjodid (G., Ж. 47, 14; *C.* 1916 I, 709). Aus Chinindihydrojodid und Harnstoff in wäßr. Lösung (G.). Hellgelbe Krystalle. Verwittert an der Luft. F: 62—64°. Löslich in 18 Tln. kaltem Wasser. Zersetzt sich bei 100°. Zersetzt sich allmählich in wäßr. Lösung. — Salze der Milchsäuren *(S. 526)* s. Ergw. Bd. III/IV, S. 100, 101, 108. — Salicylate: $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_6O_3$ *(S. 526)*. F: 175° (ANGELONI, *C.* 1914 I, 154). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_6O_3 + 2H_2O$ *(S. 526)*. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 415. Triboluminescenz: VAN ECK, *C.* 1911 II, 343. 1 Tl. löst sich bei 25° in 2100, bei 80° in 280 Tln. Wasser, bei 25° in 23, bei 60° in 5 Tln. Alkohol (SCHAEFER, *C.* 1910 II, 886). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2C_7H_6O_3$. Gelbliches Pulver. Schmilzt unterhalb 100° unter Schwärzung (ANGELONI, *C.* 1914 I, 154). Zersetzt sich beim Behandeln mit Äther oder Alkohol unter Bildung des Salzes $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_6O_3$. — Salze der Acetylsalicylsäure: $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_9H_8O_4$ *(S. 526)*. Prismen (VANINO, *Ar.* 252, 402). Ziemlich leicht löslich in Aceton und Benzol. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_9H_8O_4 + 3H_2O$. Prismen (aus Chloroform) (V., *Ar.* 252, 401). Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol. — Salze der Succinyldisalicylsäure: $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{18}H_{14}O_8$. Nadeln. F: 125° (ANGELONI, *C.* 1914 I, 154). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{18}H_{14}O_8$. Amorph. F: 98° (A.). — Salz des Diplosals (Ergw. Bd. X, S. 40) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_{10}O_5$. Nadeln. F: 105° (A.). — Salz der Chlor-m-kresotinsäure (Ergw. Bd. X, S. 101) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_8H_7O_3Cl$. Krystallin (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] 91, 387). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. — Salz der rechtsdrehenden α-Oxy-α-phenyl-propionsäure s. Ergw. Bd. X, S. 113. — Salze der d- und der l-Tropasäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_9H_{10}O_3$ *(S. 526)* s. Ergw. Bd. X, S. 114. — Salze der d- und der l-Glycerinsäure *(S. 526)* s. Ergw. Bd. III/IV, S. 141. — Salz der rechtsdrehenden α.γ-Dioxy-buttersäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 142. — Salz einer opt.-akt. Dioxybuttersäure aus Maltose s. Ergw. Bd. III/IV, S. 143. — Salz der d-Erythronsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 146. — Salz der l-Threonsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 147. — Salz der d-Erythro-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 147. — Salz der d-Threo-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 148. — Salz der l-Threo-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 148. — Salz der Digitoxonsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 148. — Salz der d-Äpfelsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 149. — Salz der l-Äpfelsäure *(S. 527)* s. Ergw. Bd. III/IV, S. 152. — Salz der d-Arabonsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 164. — Salz der d-Lyxonsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 166. — Salz der Rhamnonsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 166. — Salz der α-d-Dextrometasaccharinsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 167. — Salz der β-d-Dextrometasaccharinsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 167. — Salz der α-d-Galaktometasaccharinsäure (Metasaccharinsäure) *(S. 527)* s. Ergw. Bd. III/IV, S. 167. — Salz der β-d-Galaktometasaccharinsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 167. — Salz der Glucosaccharinsäure („Saccharinsäure") *(S. 527)* s. Ergw. Bd. III/IV, S. 168. — Salz der Maltosaccharinsäure („α-d-Isosaccharinsäure") *(S. 527)* s. Ergw. Bd. III/IV, S. 168. — Salz der Antiaronsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 168. — Salze der d-Weinsäure *(S. 527)* s. Ergw. Bd. III/IV, S. 175. — Salz der aktiven α.β-Dioxyglutarsäure aus Digitoxonsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 183. — Salz der l-Chinasäure *(S. 527)*. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 415. Löslichkeit in Wasser: SCHAEFER, *C.* 1910 I, 1837. — Salz der d-Gluconsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 188. — Salz der l-Gulonsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 189. — Salz der d-Mannonsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 190. — Salz der l-Idonsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 190. — Salz der d-Galaktonsäure s. Ergw. Bd. III/IV, S. 191. — Citrate: $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_8O_7 + 7H_2O$ *(S. 527)*. 1 Tl. löst sich bei 25° in 825 Tln. Wasser (SCHAEFER, *C.* 1910 I, 1837). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_8O_7$ *(S. 527)*. F: 194° (COCKBURN, BLACK, *C.* 1911 II, 995). — Salz der linksdrehenden 4-Oximino-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_{11}O_3N + 2^1/_2H_2O$. Optisch nicht reine Nadeln (MILLS, BAIN, *Soc.* 97, 1871). — Salze der d- und der l-Camphocarbonsäure. Elektrische Leitfähigkeit in Acetophenon bei 16—17°: CREIGHTON, *Ph. Ch.* 81, 567. — Salze der 2-Oxy-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4?): $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_8O_5S$. Gelblichgraues, amorphes Pulver (SCHAEFER, *C.* 1910 II, 1306). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und verd. Säuren. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2C_7H_8O_5S$. Hygroskopisches, amorphes, gelbes Pulver. Sintert bei 80°; schmilzt bei 130° unter Zersetzung (SCH.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Salz des Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-benzoylphenylhydrazons $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{20}H_{20}O_3N_2 + H_2O$ s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 86. — Salz der inakt. α-Benzalhydrazino-phenylessigsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{15}H_{14}O_2N_2$ s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 208. — Salze der α-Salicylalhydrazino-phenylessigsäure und der α-Anisalhydrazino-phenylessigsäure s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 208. — Salz der 4′-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_{15}O_3N_3S$. Orangefarbene, amorphe Masse. F: 158° (STARK, DEHN, *Am. Soc.* 40, 1579). 1 l Wasser löst 0,185 g. — Salz der Methylphenylphosphinsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_9O_2P + 4H_2O$ s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 426. — Salz des dl-Äthyl-propyl-benzyl-

[4-sulfo-benzyl]-monosilans s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 529. — Salz des 1-Äthyl-propyl-benzyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilans s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 530. — Salz der Mekonin-carbonsäure-(3) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{11}H_{10}O_6$ s. Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 541. — Salz der 2-Methyl-indol-arsonsäure-(3) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_9H_{10}O_3NAs + 2^1/_2H_2O$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 170—172° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 240793; *C.* **1912** I, 60; *Frdl.* **10**, 1252). Unlöslich in Äther + Chloroform. — Verbindungen mit 5.5-Diäthyl-barbitursäure, 5.5-Dipropyl-barbitursäure s. bei diesen, Syst. No. 3618. — Verbindung mit 5-Äthyl-5-phenyl-barbitursäure s. bei dieser, Syst. No. 3622.

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Chinin.

α-Isochinin $C_{20}H_{24}O_2N_2$. *B.* Neben β-Isochinin (S. 163) und anderen Produkten bei 3-stdg. Erhitzen von saurem Chininsulfat mit Schwefelsäure (D: 1,61) auf 100° (BÖTTCHER, HOROWITZ, *M.* **32**, 794; **33**, 570). Neben β-Isochinin beim Kochen von Hydrochlorisochinin (S. 159 Anm.) mit alkoh. Kalilauge (Chininfabr. ZIMMER & Co., Priv.-Mitt.). Neben anderen Produkten beim Kochen von Hydrojodchinin (S. 160) mit alkoh. Kalilauge (B., H., *M.* **33**, 581). — Krystalle (aus 3 Tln. Benzol + 1 Tl. Petroläther). F: 196,5° (korr.) (B., H.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (B., H.). Die konzentrierte alkoholische Lösung ist blaßgelb (B., H.). $[\alpha]_D^{18}$: —245° (Alkohol; c = 1), —248° (Alkohol; c = 0,5) (B., H.). — Gibt die Thalleiochin-Reaktion (B., H.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCl + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln (B., H.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 6^1/_2H_2O$. Nadeln (B., H.). Die wäßr. Lösung fluoresciert blau. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen (B., H.). — Neutrales d-Tartrat $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$. Nadeln (B., H.). Schwer löslich in Wasser; die wäßr. Lösung fluoresciert blau.

```
CH2:CH·HC—CH—CH2
        |  CH2  |          O·C2H5
        |  CH2  |
     H2C—N——CH·CH(OH)·C9H5N
```

Cuprein-äthyläther, Chinäthylin $C_{21}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 529)*. *B.* Aus Cupreinnatrium beim Behandeln mit Diäthylsulfat in Alkohol (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **51**, 1331). — Die mit Ammoniak gefällte Base enthält $1H_2O$; wasserfreies Pulver (aus Äther + Petroläther). F: 165—166°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —158,9° (absol. Alkohol; c = 1,2). — $2C_{21}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz nimmt aus der Luft $1H_2O$ wieder auf. — $C_{21}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4 + 7H_2O$. Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Färbt sich bei längerem Erhitzen auf 170° gelblich. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 163—164° und nimmt an der Luft $2H_2O$ auf.

O-[2-Nitro-benzoyl]-chinin $C_{27}H_{27}O_5N_3 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus Chinin und 2-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Benzol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 244741; *C.* **1912** I, 1064; *Frdl.* **10**, 1203). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164,5—166,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther, leicht in heißem Alkohol und Chloroform. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in wäßrig-alkoholischer Salzsäure O-[2-Amino-benzoyl]-chinin.

O-[4-Nitro-benzoyl]-chinin $C_{27}H_{27}O_5N_3 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus Chinin und 4-Nitro-benzoylchlorid (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 244741; *C.* **1912** I, 1064; *Frdl.* **10**, 1203). — Gelbliche Nadeln. F: 154°. Sehr schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Benzol. — Liefert bei kurzem Kochen mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure O-[4-Amino-benzoyl]-chinin.

Chinin-O-carbonsäure-äthylester, Euchinin $C_{23}H_{28}O_4N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 531)*. Ist triboluminescent (VAN ECK, *C.* **1911** II, 343). 1000 cm³ Äther lösen 33,3 g Euchinin (ANGELONI, *C.* **1914** I, 154). Über das Verhalten als Base vgl. ASTRUC, COURTIN, *C.* **1911** I, 1298. — Wirkung von Euchinin bei Trypanosomen-Infektion: MORGENROTH, HALBERSTAEDTER, *C.* **1910** II, 754. — Salze des Methylencitronensäure-bis-[2-carboxy-phenylesters] *(Hptw. Bd. XIX, S. 314)*: $2C_{23}H_{28}O_4N_2 + C_{21}H_{16}O_{11}$. Tafeln. F: 178° (ANGELONI, *C.* **1914** I, 154). — $C_{23}H_{28}O_4N_2 + C_{21}H_{16}O_{11}$. F: 95° (ANGELONI, *C.* **1914** I, 154).

O.O'-Carbonyl-di-chinin, Kohlensäureester des Chinins, Aristochin $C_{41}H_{46}O_5N_4 = CO\{O\cdot CH\cdot[NC_7H_{11}(CH:CH_2)]\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N\}_2$ *(S. 532)*. 1000 cm³ Äther lösen 2,0 g (ANGELONI, *C.* **1914** I, 154). — Salz des Methylencitronensäure-bis-[2-carboxy-phenylesters] *(Hptw. Bd. XIX, S. 314)* $C_{41}H_{46}O_5N_4 + 2C_{21}H_{16}O_{11}$. Amorph. F: 89—90°.

Chinin-O-carbonsäure-[4-äthoxy-anilid], Chinaphenin $C_{29}H_{33}O_4N_3 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 533)*. 1000 cm³ Äther lösen 20 g (ANGELONI, *C.* **1914** I, 154). — Salicylat $C_{29}H_{33}O_4N_3 + C_7H_6O_3$. Krystalle (aus absol.

Alkohol + Äther). F: 125—126°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in warmem Wasser. — Salz der Succinyldisalicylsäure $C_{29}H_{32}O_4N_2 + C_{18}H_{14}O_8$. Voluminöse Flocken. F: 116°. — Salz des Diplosals (Ergw. Bd. X, S. 40) $C_{29}H_{33}O_4N_3 + C_{14}H_{10}O_5$. F: 86°. — Salz des Methylencitronensäure-bis-[2-carboxy-phenylesters] *(Hptw. Bd. XIX, S. 314)* $C_{29}H_{33}O_4N_3 + C_{21}H_{16}O_{11}$. Krystalle. F: 118—120°.

Diglykolsäureester des Chinins $C_{44}H_{50}O_7N_4$ = O{CH_2·CO·O·CH[NC_7H_{11}(CH:CH_2)]·C_9H_5(O·CH_3)N}$_2$. *B.* Aus Chinin und Diglykolsäurechlorid in Chloroform oder in Dichloräthylen unter Kühlung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 237450; *C.* **1911** II, 735; *Frdl.* **10**, 1200). Aus Chinin und Diglykolsäurephenylester bei 120° im Vakuum (B. & S.). Aus Chinin durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther + Chloroform und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Diglykolsäurechlorid (B. & S.). — Geschmackloses Pulver. F: ca. 70°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Äther, Benzol und Chloroform. — $C_{44}H_{60}O_7N_4 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Geschmacklose Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (B. & S.).

O-Salicoyl-chinin, Salochinin $C_{27}H_{28}O_4N_2$ = NC_7H_{11}(CH:CH_2)·CH(O·CO·C_6H_4·OH)·C_9H_5(O·CH_3)N *(S. 533)*. 1000 cm^3 Äther lösen 2,5 g (ANGELONI, *C.* **1914** I, 154). — Salz des Methylencitronensäure-bis-[2-carboxy-phenylesters] *(Hptw. Bd. XIX, S. 314)* $C_{27}H_{28}O_4N_2 + C_{21}H_{16}O_{11}$. Amorph. F: 116°.

O-[2-Amino-benzoyl]-chinin $C_{27}H_{29}O_3N_3$ = NC_7H_{11}(CH:CH_2)·CH(O·CO·C_6H_4·NH_2)·C_9H_5(O·CH_3)N. *B.* Durch Reduktion von O-[2-Nitro-benzoyl]-chinin mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 244741; *C.* **1912** I, 1064; *Frdl.* **10**, 1203). — Geschmacklose Krystalle (aus Äther). F: 135—137,5°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Benzin. — $C_{27}H_{29}O_3N_3 + 2HCl$. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser. Fast geschmacklos. Wirkt anästhesierend.

O-[4-Amino-benzoyl]-chinin $C_{27}H_{29}O_3N_3$ = NC_7H_{11}(CH:CH_2)·CH(O·CO·C_6H_4·NH_2)·C_9H_5(O·CH_3)N. *B.* Durch Reduktion von O-[4-Nitro-benzoyl]-chinin mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 244741; *C.* **1912** I, 1064; *Frdl.* **10**, 1203). — Krystalle (aus Äther). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol, schwer in Äther und Benzin. — Saures Hydrochlorid. Geschmacklos. Leicht löslich in Wasser.

O-[4-Arsono-benzoyl]-chinin $C_{27}H_{29}O_6N_2As$ = NC_7H_{11}(CH:CH_2)·CH[O·CO·C_6H_4·AsO$(OH)_2$]·C_9H_5(O·CH_3)N. *B.* Durch Einw. von 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 433) auf wasserfreies Chinin in Chloroform, Behandeln des entstandenen O-[4-Dichlorarsino-benzoyl]-chinins mit Wasserstoffperoxyd in neutraler Lösung (FOURNEAU, OECHSLIN, *Bl.* [4] **11**, 911; OE., *C.* **1911** II, 1127). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: gegen 200° (F., OE.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, in frisch gefälltem, noch feuchtem Zustande leicht löslich in siedendem Alkohol (F., OE.). Löst sich leicht in verd. Mineralsäuren, Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak (F., OE.). — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ den p.p'-Arsenobenzoesäureester des Chinins (s. u.) (F., OE.).

p.p'-Arsenobenzoesäureester des Chinins $C_{54}H_{54}O_6N_4As_2$ = {: As·C_6H_4·CO·O·CH[NC_7H_{11}(CH:CH_2)]·C_9H_5(O·CH_3)N}$_2$. *B.* Durch Reduktion von O-[4-Arsono-benzoyl]-chinin mit $Na_2S_2O_4$ in schwach sodaalkalischer Lösung bei 50—60° (FOURNEAU, OECHSLIN, *Bl.* [4] **11**, 912). — Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen.

Chinin-Chld-hydroxymethylat $C_{21}H_{28}O_3N_2$ = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)·CH(OH)·C_9H_5(O·CH_3)N *(S. 534)*. Das Jodid liefert beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser (CLAUS, MALLMANN, *B.* **14**, 79; vgl. a. LIPPMANN, *M.* **12**, 513) oder mit Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (RABE, MILARCH, *A.* **382**, 366) N-Methyl-chinotoxin (Syst. No. 3635). — Chlorid $C_{21}H_{27}O_2N_2$·Cl. Nadeln mit $2H_2O$ (aus absol. Alkohol). Das wasserfreie Salz beginnt bei 170—175° zu schmelzen und ist bei 196—198° völlig geschmolzen (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2095). Sehr leicht löslich in Methanol, schwer in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —211,7° (Wasser; c = 0,7). — Jodid. F: 98° (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **99**, 1261). Absorptionsspektrum in Alkohol und in Salzsäure: D., L.

Chinin-bis-hydroxymethylat $C_{22}H_{32}O_4N_2$ = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)·CH(OH)·C_9H_5(O·CH_3)N(CH_3)·OH *(S. 534)*. — Dijodid $C_{22}H_{30}O_2N_2I_2$. Absorptionsspektrum in Alkohol und in Salzsäure: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **99**, 1261.

Chinin-Chld-hydroxybenzylat $C_{27}H_{32}O_3N_2$ = (HO)(C_6H_5·CH_2)NC_7H_{11}(CH:CH_2)·CH(OH)·C_9H_5(O·CH_3)N *(S. 535)*. *B.* Das Chlorid entsteht aus Chinin und Benzylchlorid in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2095). — Chlorid $C_{27}H_{31}O_2N_2$·Cl. Gelbliche Prismen mit 1 H_2O (aus absol. Alkohol). F: 183—188° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Essigester, sehr schwer in Chloroform. Schmeckt bitter. $[\alpha]_D^{22}$: —230,5° (Wasser; c = 1,5, bezogen auf wasserfreies Salz).

N(Chld)-[Aminoformyl-methyl]-chininiumhydroxyd $C_{22}H_{29}O_4N_3 = (HO)(H_2N \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(CH{:}CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. *B.* Das Jodid entsteht aus Chinin und Jodacetamid in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2096). — Chlorid $C_{22}H_{28}O_3N_3 \cdot Cl$. Amorph (aus absol. Alkohol durch Äther), erweicht oberhalb 160°, ist bei ca. 190° unter Zersetzung völlig geschmolzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aceton. $[\alpha]_D^{25}$: —159,6° (Wasser; c = 1,5). — Jodid $C_{22}H_{28}O_3N_3 \cdot I$. Krystalle (aus Aceton), Prismen mit $1^1/_2$ H_2O (aus Wasser). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 175—180°. Das krystallwasserhaltige Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Methanol, Alkohol und Aceton; das wasserfreie Salz löst sich leicht in Chloroform. $[\alpha]_D^{23}$: —152,2° (Wasser; c = 1, bezogen auf wasserfreies Salz).

N(Chld)-[Anilinoformyl-methyl]-chininiumhydroxyd $C_{28}H_{33}O_4N_3 = (HO)(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(CH{:}CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Chinin und Chloracetanilid in siedendem Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2096). — Chlorid $C_{28}H_{32}O_3N_3 \cdot Cl$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). F: 224—225° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton; löst sich in trocknem Chloroform und scheidet sich rasch, anscheinend mit Krystallchloroform, wieder ab. Gelatiniert unter kaltem Wasser, löst sich in Wasser beim Erwärmen. $[\alpha]_D^{23,5}$: —131,5° (absol. Alkohol; c = 1). Gibt mit konz. Schwefelsäure unter Gasentwicklung eine schwach gelbgrüne, fluorescierende Lösung. — $C_{28}H_{32}O_3N_3 \cdot Cl + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). Schmeckt stark bitter. F: 204—206° (Zers.). Sehr leicht löslich in Methanol, leicht in Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Aceton. — $C_{28}H_{32}O_3N_3 \cdot Cl + HNO_3$. Plättchen. Zersetzt sich bei 201—203°. Leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in siedendem Aceton und Chloroform; fast unlöslich in verd. Salpetersäure.

N(Chld)-[(4-Oxy-anilinoformyl)-methyl]-chininiumhydroxyd $C_{28}H_{33}O_5N_3 = (HO)(HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(CH{:}CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{28}H_{32}O_4N_3 \cdot Cl$. *B.* Aus Chinin und 4-Chloracetamino-phenol in siedendem Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2098). Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Aceton und Äther). Das wasserfreie Salz erweicht bei 180—190° und ist bei 205° völlig geschmolzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heißem Aceton.

N(Chld)-[(2-Aminoformyl-anilinoformyl)-methyl]-chininiumhydroxyd $C_{29}H_{34}O_5N_4 = (HO)(H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11}(CH{:}CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid $C_{29}H_{33}O_4N_4 \cdot Cl$. *B.* Aus Chinin und 2-Chloracetamino-benzamid in Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 2098). Lösungsmittel enthaltende, schwach gelbbraune Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 178—179° (Zers.). Löslich in Chloroform, schwer in kaltem absolutem Alkohol, fast unlöslich in siedendem Benzol. $[\alpha]_D^{23}$: —164,4° (absol. Alkohol; c = 1).

Bromchinin $C_{20}H_{23}O_2N_2Br = NC_7H_{11}(C_2H_3Br) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$ *(S. 535)*. Physiologische Wirkung: SCHROEDER, *Ar. Pth.* **72**, 362.

6. **Methyl-[5-vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol** $C_{20}H_{24}O_2N_2$ s. nebenstehende Formel (R=H).

$CH_2{:}CH \cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N——CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot$ [Chinolyl mit O·R und N]

Methyl-[5-vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, C-Methyl-chinin $C_{21}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Chininon (Syst. No. 3635) in Benzol + Äther (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 279012; *C.* **1914** II, 1135; *Frdl.* **12**, 752). — Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 115°. — $C_{21}H_{26}O_2N_2 + HCl$. F: 252°. Sehr leicht löslich in Wasser.

8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_2$.

1. **2-[3.4-Dioxy-styryl]-benzimidazol** $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4{<}^{N}_{NH}{>}C \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

5 (bezw. 6)-Nitro-2-[3.4-dioxy-styryl]-benzimidazol $C_{15}H_{11}O_4N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Kochen von 5(bezw. 6)-Nitro-2-methyl-benzimidazol mit 3.4-Dioxy-benzaldehyd

I. $O_2N \cdot C_6H_3{<}^{N}_{NH}{>}C \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ II. $O_2N \cdot C_6H_3{<}^{NH}_{N}{>}C \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(OH)_2$

und Acetanhydrid (KYM, JURKOWSKI, *B.* 49, 2695). — Braungelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 271°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser. Löslich in Natronlauge mit rotgelber Farbe.

5 (bezw. 6)-Nitro-2-[3-oxy-4-methoxy-styryl]-benzimidazol $C_{16}H_{13}O_4N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_3{<}{}^{N}_{NH}{>}C\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 5(bezw. 6)-Nitro-2-methyl-benzimidazol und Vanillin (KYM, JURKOWSKI, *B.* 49, 2695). — Orangefarbene Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 278—279°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Pyridin. Löslich in verd. Natronlauge mit rotgelber Farbe. — Hydrochlorid. Citronengelbe Nadeln.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{17}H_{16}O_2N_2$.

1. *5-[2-Oxy-phenyl]-3-[2-oxy-styryl]-Δ²-pyrazolin* $C_{17}H_{16}O_2N_2$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\quad H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_4\cdot OH \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot NH \end{array}$$

1-Phenyl-5-[2-methoxy-phenyl]-3-[2-methoxy-styryl]-Δ²-pyrazolin $C_{25}H_{24}O_2N_2$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

. *B.* Beim Kochen von Bis-[2-methoxy-benzal]-aceton-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 56) mit Eisessig (STRAUS, *B.* 51, 1470). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 153—154,5°. Fluoresciert unter der Einw. von Röntgenstrahlen. Die alkoh. Lösung fluoresciert grünblau. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid in Blau übergeht.

2. *5-[4-Oxy-phenyl]-3-[4-oxy-styryl]-Δ²-pyrazolin* $C_{17}H_{16}O_2N_2$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\quad H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_4\cdot OH \\ HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot NH \end{array}$$

1-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-3-[4-methoxy-styryl]-Δ²-pyrazolin $C_{25}H_{24}O_2N_2$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

. *B.* Aus Dianisalaceton und Phenylhydrazin beim Kochen in Benzol oder besser beim Erwärmen in Eisessig auf dem Wasserbad (STRAUS, *B.* 51, 1471). — Gelbliche, grünlich fluorescierende Blättchen (aus Essigester). F: 159°. Fluorescenz unter der Einw. von Röntgenstrahlen: STR.

3. [5-Acetylenyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{19}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} CH{:}C\cdot HC\text{—}CH\text{—}CH_2 \\ \qquad\quad | \quad CH_2 \quad | \\ \qquad\quad | \quad CH_2 \quad | \\ H_2C\text{—}N\text{——}CH\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5N(OH) \end{array}$$

[5-Acetylenyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Dehydrochinin $C_{20}H_{22}O_2N_2$ = $NC_7H_{11}(C{:}CH)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 537).* *B.* Bei energischer Behandlung von Chinindichlorid mit alkoh. Kalilauge (CHRISTENSEN, *C.* 1915 II, 542). — Physiologische Wirkung des Hydrochlorids: SCHROEDER, *Ar. Pth.* 72, 361.

9. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$.

1. 5′.6′-Dioxy-[indeno-1′.2′:2.3-chinoxalin] $C_{15}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R=H).

$$C_6H_4{<}{}^{N=C\text{—}CH_2}_{N=C\text{——}}{>}C_6H_2(O\cdot R)_2$$

5′.6′-Dimethoxy-[indeno-1′.2′:2.3-chinoxalin] $C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. obenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Bei der Kondensation von 5.6-Dimethoxy-1.2-dioxo-hydrinden mit o-Phenylendiamin in heißem Alkohol (PERKIN, ROBERTS, ROBINSON, *Soc.* 105, 2407). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178°. Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen in Alkohol und Benzol fluorescieren blauviolett. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett. — Liefert mit Mineralsäuren orangefarbene Salze.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2N_2$.

1. ***2.5-Bis-[2-oxy-phenyl]-pyrazin*** $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Soda-Lösung auf jodwasserstoffsaures ω-Amino-2-oxy-acetophenon (TUTIN, *Soc.* **97**, 2518). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 259—262°. Sublimiert oberhalb des Schmelzpunkts in gelben Blättchen. Sehr schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln. — Gibt mit Mineralsäuren unbeständige rote Salze.

2.5-Bis-[2-benzoyloxy-phenyl]-pyrazin $C_{30}H_{20}O_4N_2 = N_2C_4H_2(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Benzoylchlorid in Pyridin (TUTIN, *Soc.* **97**, 2519). — Fast farblose Prismen. F: 185°.

2. ***2.5-Bis-[4-oxy-phenyl]-pyrazin*** $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

2.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin $C_{18}H_{16}O_2N_2 = N_2C_4H_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Phenol bestimmt (TUTIN, *Soc.* **97**, 2505). — *B.* Neben 2.6-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin, Bis-[4-methoxy-phenacyl]-amin und anderen Produkten beim Erhitzen von ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon mit alkoh. Ammoniak auf 110° (T., *Soc.* **97**, 2504). Bei der Einw. von Alkali auf eine wäßr. Lösung von salzsaurem ω-Amino-4-methoxy-acetophenon (T., *Soc.* **97**, 2509). — Blättchen (aus Eisessig oder Xylol), Tafeln (aus Chloroform oder Essigester). F: 223° (T.). Ist zwischen 223° und 265,4° krystallinisch-flüssig (T.). Unlöslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Chloroform, Benzol und Essigester, leichter in Eisessig und siedendem Xylol (T.). Die Lösung in Chloroform fluoresciert violettblau (T.). Die Salze fluorescieren in Chloroform-Lösung grün (T., CATON, *Soc.* **97**, 2531). Absorptionsspektrum der freien Base und des Hydrochlorids in Chloroform-Lösung: T., C., *Soc.* **97**, 2529. — Liefert beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig jodwasserstoffsaures ω-Amino-4-oxy-acetophenon (T., *Soc.* **97**, 2519). — Salze: T., C., *Soc.* **97**, 2531. — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + HBr$. Orangefarbene Nadeln. — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + 2H_2SO_4$. Tiefviolette, unbeständige Krystalle.

3. ***2.6-Bis-[4-oxy-phenyl]-pyrazin*** $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Bis-[4-oxy-phenacyl]-amin mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (TUTIN, *Soc.* **97**, 2523). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 305°. Gibt mit Mineralsäuren unbeständige, orangerote bis rote Salze.

2.6-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin $C_{18}H_{16}O_2N_2 = N_2C_4H_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 2.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin, Bis-[4-methoxy-phenacyl]-amin und anderen Produkten beim Erhitzen von ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon mit alkoh. Ammoniak auf 110° (TUTIN, *Soc.* **97**, 2506). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137,5° (T.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol und Xylol, ziemlich schwer in Alkohol (T.). Die neutralen Lösungen fluorescieren schwach blau (T.). Absorptionsspektrum der freien Base sowie des Hydrochlorids und des Hydrobromids in Chloroform-Lösung: T., CATON, *Soc.* **97**, 2527. — Gibt beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig jodwasserstoffsaures Bis-[4-oxy-phenacyl]-amin (T., *Soc.* **97**, 2522). — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure + Essigester). F: 178—180° (T., *Soc.* **97**, 2506). Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt. — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + HBr$. Tiefgelbe Nadeln (T., C., *Soc.* **97**, 2533). — Dihydrobromid. Tiefviolett (T., C.). — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + H_2SO_4$. Gelbliche Nadeln; wird leicht zerlegt (T., C.).

4. ***3.3'-Dioxy-diindolyl-(2.2')*** bezw. ***3.3'-Dioxo-diindolinyl-(2.2')*** $C_{16}H_{12}O_2N_2$, Formel I bezw. II, ***Indigweiß***, „Leukoindigo" *(S. 538)*. *B.* Aus Indigo beim



Schütteln mit feinverteiltem Nickel in wäßr. Suspension in Wasserstoff-Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 60—80° und in Gegenwart von Natronlauge (BROCHET, *C. r.* **160**, 306; *Bl.* [4] **17**, 126), beim Behandeln mit Eisenoxydul oder Eisen und Eisenoxydul bei Gegenwart von Natronlauge (BASF, D. R. P. 230306; *C.* **1911** I, 360; *Frdl.* **10**, 422), mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (HOLTSCHMIDT, D. R. P. 231325; *C.* **1911** I, 697; *Frdl.* **10**, 418), mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Äther oder Petroleum oder mit Zinkblech oder Eisen und wäßrigem oder wäßrig-alkoholischem Ammoniak (Ho., D. R. P. 239834, 254983; *C.* **1911** II, 518; **1913** I, 350; *Frdl.* **10**, 420; **11**, 325) oder mit Silicium in verd. Natronlauge bei 60—80° (Höchster Farbw., D. R. P. 262833; *C.* **1913** II, 633; *Frdl.* **11**, 328). {Aus Indigo beim Behandeln .... mit Eisenpulver .... *Frdl.* **8**, 454, 455}; vgl. a. BASF, D. R. P. 233272; *C.* **1911** I, 1262; *Frdl.* **10**, 423). Entsteht auch beim Erhitzen von Indigo mit trocknem oder in Alkohol gelöstem

Natriumäthylat oder mit alkoh. Natronlauge (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 245623; *C.* **1912** I, 1520; *Frdl.* **10**, 430). Die Reduktion von Indigo zu Indigweiß durch gärende Substanzen oder durch Zinkstaub und Kalk wird durch Zusatz von Indulinscharlach (BASF, D. R. P. 243743; *C.* **1912** I, 759; *Frdl.* **10**, 423) oder von Anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 240266; *C.* **1911** II, 1563; *Frdl.* **10**, 424) erleichtert. Über den Verlauf der Bildung von Indigweiß durch Einw. alkal. Reduktionsmittel auf Indigo vgl. BINZ, SCHÄDEL, *B.* **45**, 588, 590. — Überführung in bromierten Indigo: Höchster Farbw., D. R. P. 229003; *C.* **1911** I, 107; *Frdl.* **10**, 378. Gibt beim Erhitzen mit Dimethylsulfat in einer Wasserstoff-Atmosphäre 3-Oxy-3'-oxo-3-methyl-diindolinyliden-(2.2') $C_6H_4<\frac{C(CH_3)(OH)}{NH}>C:C<\frac{CO}{NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 3635) (TSCHILIKIN, Ж. **47**, 541; *C.* **1916** I, 942; vgl. a. MADELUNG, *B.* **57** [1924], 242, 245); reagiert analog mit Äthyljodid und Amylbromid (TSCH.). — Verfahren zum Haltbarmachen von Indigweiß: BASF, D. R. P. 248837, 285322; *C.* **1912** II, 295; **1915** II, 212; *Frdl.* **11**, 334; **12**, 281; Höchster Farbw., D. R. P. 265832, 280370; *C.* **1913** II, 1629; **1914** II, 1369; *Frdl.* **11**, 329; **12**, 282; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 245623, 245624, 248836; *C.* **1912** I, 1520; II, 295; *Frdl.* **10**, 430, 432; **11**, 335; WEDEKIND & Co., D. R. P. 275121; *C.* **1914** II, 179; *Frdl.* **11**, 337.

O.O'-Diacetyl-indigweiß $C_{20}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4<\frac{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>C\cdot C<\frac{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>C_6H_4$ *(S. 539).* Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in siedendem Aceton oder mit Chromsäure in Eisessig 1.1'-Diacetyl-indigo bezw. N-Acetyl-anthranilsäure (VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B.* **52**, 328).

N.N'-Dimethyl-indigweiß $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4<\frac{C(OH)}{N(CH_3)}>C\cdot C<\frac{C(OH)}{N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Beim Auflösen von 1.1'-Dimethyl-indigo in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2076). — Gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Benzol und Äther. — Oxydiert sich langsamer zum Farbstoff als Indigweiß und wird von der Faser nur sehr wenig aufgenommen.

3. 3.3'-Dioxy-7.7'-dimethyl-diindolyl-(2.2') bezw. **3.3'-Dioxo-7.7'-dimethyl-diindolinyl-(2.2')** $C_{18}H_{16}O_2N_2$, Formel I bezw. II, **7.7'-Dimethyl-indigweiß.**

I. C(OH) C·C C(OH) NH NH CH₃ CH₃ II. CO CH·HC CO NH NH CH₃ CH₃

3.3'-Diacetoxy-7.7'-dimethyl-diindolinyl-(2.2'), O.O'-Diacetyl-7.7'-dimethyl-indigweiß $C_{22}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_3<\frac{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>C\cdot C<\frac{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>C_6H_3\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. POSNER, *B.* **59** [1926], 1805. — *B.* Durch Reduktion von 7.7'-Dimethyl-indigo und Behandeln der entstandenen Leukoverbindung mit Acetanhydrid (VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B.* **52**, 329; Po., *B.* **59**, 1820). — Tafeln (aus Chloroform). Wird bei 200° violett; F: 245—248° (Zers.) (V., v. PF.), 247° (Zers.) (Po.). Unlöslich in Kalilauge (V., v. PF.). Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe (V., v. PF.). — Liefert in Eisessig-Suspension beim Einleiten von Stickoxyden die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_3<\frac{CO}{N(NO)}>C(OH)\cdot C<\frac{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{N(CO\cdot CH_3)}>C_6H_3\cdot CH_3$(?) (Syst. No. 3636) (Po., *B.* **59**, 1806, 1820; vgl. V., v. PF.).

10. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$.

1. 6.5'-Dioxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin] (3.9-Dioxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{10}O_2N_2$, Formel III.

III. HO N N ·OH IV. HO H N ·O C₆H₅ V. HO N N :O C₆H₅

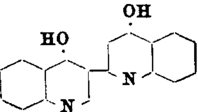
Anhydro-{10-phenyl-6.5'-dioxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd]}, 10-Phenyl-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazon-(6)], 9-Oxy-isorosindon $C_{22}H_{14}O_2N_2$, Formel IV bezw. V *(S. 543). B.* Beim Erhitzen von 9-Anilino-isorosindon *(Hptw. Bd. XXV, S. 442)* mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (O. FISCHER, HEPP, *A.* **286**, 227). — Die alkoh. Lösung fluoresciert schwach grünlichbraun.

2. Phenyl-[5-äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{25}H_{28}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

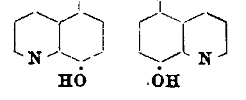
Phenyl-[5-äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, C-Phenyl-dihydrochinin $C_{26}H_{30}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Beim Umsetzen von Hydrochininon (Syst. No. 3635) mit Phenylmagnesiumjodid in Benzol + Äther (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 279012; *C.* **1914** II, 1135; *Frdl.* **12**, 751). — Krystalle mit $1C_2H_5\cdot OH$ (aus Alkohol). F: 181—182°.

11. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2N_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{12}O_2N_2$.

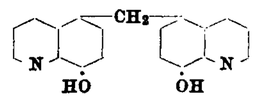


1. *4.4'-Dioxy-dichinolyl-(2.3')* $C_{18}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Chinacridonsäure (Syst. No. 3693) mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 200—210° (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 481). — Nadeln (aus Aceton, Eisessig oder Nitrobenzol). Beginnt bei ca. 380° zu sintern; F: 430°. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas leichter in Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in Wasser. Die Lösung in Alkohol fluoresciert sehr schwach blau. Löslich in Alkalien und Ammoniak mit bläulicher Fluorescenz, ziemlich leicht löslich in Mineralsäuren. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Dichinolyl-(2.3'). — $K_2C_{18}H_{10}O_2N_2 + 6H_2O$. Sehr leicht hydrolysierbar.



2. *8.8'-Dioxy-dichinolyl-(5.5')* $C_{18}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.3'-Diamino-4.4'-dioxydiphenyl mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure auf 150—180° (BRATZ, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 193). Aus 8-Oxy-chinolin beim Kochen mit Eisenchlorid oder Eisensulfat in sehr verdünnter neutraler Lösung (B., N., *B.* **52**, 190, 192). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Xylol). F: 320—322°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Nitrobenzol. Löslich in Alkalien, Essigsäure und verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe. — $C_{18}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Gelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in angesäuertem Wasser.

8.8'-Diacetoxy-dichinolyl-(5.5') $C_{22}H_{16}O_4N_2 = N_2C_{18}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Toluol). F: 187° (BRATZ, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 194). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Toluol.



2. Bis-[8-oxy-chinolyl-(5)]-methan, 5.5'-Methylen-bis-[8-oxy-chinolin] $C_{19}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 8-Oxy-chinolin mit Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung in der Kälte (SCHÜLLER, *J. pr.* [2] **88**, 180). — Krystalle (aus Pyridin). Zersetzt sich bei 247°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigsäure und Chloroform, löslich in Nitrobenzol. Löslich in sehr verd. Kalilauge. — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure 5.5'-Methylen-bis-[chinolinchinon-(7.8)-oxim-(7)]. Kuppelt mit Diazoniumsalzen. — Das Sulfat gibt mit Eisenchlorid eine grüne, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Färbung. — $C_{19}H_{14}O_2N_2 + 2HCl$. Gelbliche, mikroskopische Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 260°. Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und kaltem Wasser, löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme sowie in Nitrobenzol und Pyridin. — $C_{19}H_{14}O_2N_2 + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 198° bis 200°. Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol, Pyridin und Nitrobenzol. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Gelbgrüne Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Bis-[8-acetoxy-chinolyl-(5)]-methan $C_{23}H_{18}O_4N_2 = NC_9H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot(CH_3\cdot CO\cdot O)C_9H_5N$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SCHÜLLER, *J. pr.* [2] **88**, 184). — Amorph. F: 160°.

Bis-[8-benzoyloxy-chinolyl-(5)]-methan $C_{33}H_{22}O_4N_2 = NC_9H_5(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot(C_6H_5\cdot CO\cdot O)C_9H_5N$. *B.* Beim Behandeln von Bis-[8-oxy-chinolyl-(5)]-methan mit Benzoylchlorid in Pyridin (SCHÜLLER, *J. pr.* [2] **88**, 185). — Aromatisch riechende Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

3. **5 (bezw. 6) - Oxy - 2 - [2 - oxy - benzhydryl] - benzimidazol** $C_{20}H_{16}O_2N_2$, Formel I bezw. II.

5 (bezw. 6) - Äthoxy - 2 - [2 - oxy - benzhydryl] - benzimidazol $C_{22}H_{20}O_2N_2$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 <_{NH}^{N} > C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen des Lactons der 2-Oxy-diphenylessigsäure mit 3.4-Diamino-phenetol (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* 415, 17). — Prismen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Verliert das Krystallwasser von 100° an; schmilzt zwischen 110° und 120°. Sehr leicht löslich in verd. Kalilauge.

12. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2N_2$.

Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{12}O_2N_2$.

1. ***5.6 - Dioxy-1.2; 3.4 - dibenzo - phenazin, 5.6 - Dioxy - [phenanthreno-9'.10' : 2.3-chinoxalin]*** $C_{20}H_{12}O_2N_2$, Formel III.

5 - Oxy - 6 - methoxy - 1.2; 3.4 - dibenzo-phenazin $C_{21}H_{14}O_2N_2$, Formel IV. B. Man reduziert 3.4-Dinitro-guajacol mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und erhitzt die erhaltene Lösung nach Zusatz von Natriumacetat mit Phenanthrenchinon in Natrium-disulfit-Lösung (POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* 113, 651). — Goldgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 224°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Natriumsalz. Matt rotviolett.

5.6 - Dimethoxy - 1.2; 3.4 - dibenzo - phenazin $C_{22}H_{16}O_2N_2$, Formel V. *B.* Bei der Kondensation von 3.4-Diamino-veratrol mit Phenanthrenchinon in Alkohol + Eisessig (PISOVSCHI, *B.* 43, 2143) oder in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natrium-acetat und $NaHSO_3$ (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 912). Aus dem Natriumsalz des 5-Oxy-6-methoxy-1.2;3.4-dibenzo-phenazins beim Behandeln mit Dimethylsulfat (POLLECOFF, R., *Soc.* 113, 652). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 174—175° (PI.), 175° (J., R.; Po., R.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform und Benzol (PI.). Die verd. Lösungen fluorescieren grün (PI.; vgl. J., R.). — Beim Kochen mit Zinkstaub in alkoh. Salzsäure entsteht eine rotviolette Lösung, aus der sich das Phenazin an der Luft wieder abscheidet (PI.). Beim Bromieren erhält man die nachfolgende Verbindung (J., R., *Soc.* 111, 928). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett (PI.). — Hydrochlorid und Hydrobromid sind fleischrot und werden durch Wasser zerlegt (PI.). — Hydrojodid. Braunschwarz. Wird durch Wasser zersetzt (PI.).

8 - Brom-5.6-dimethoxy-1.2; 3.4-dibenzo - phenazin $C_{22}H_{15}O_2N_2Br$, Formel VI. *B.* Bei der Reduktion von 5-Brom-3.4-dinitro-veratrol mit Zinnchlorür in Salzsäure-Essigsäure und folgenden Kondensation mit Phenanthrenchinon (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 928). Beim Bromieren von 5.6-Dimethoxy-1.2;3.4-dibenzo-phenazin in Essigsäure (J., R.). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 206—208°. Die Lösungen in Alkohol und Benzol sind gelb und fluorescieren schwach grün. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

2. ***6.7 - Dioxy - 1.2; 3.4 - dibenzo - phenazin, 6.7 - Dioxy - [phenanthreno-9'.10' : 2.3-chinoxalin]*** $C_{20}H_{12}O_2N_2$, Formel VII.

7 - Oxy - 6 - methoxy - 1.2; 3.4 - dibenzo-phenazin $C_{21}H_{14}O_2N_2$, Formel VIII. Bei der Reduktion von 4.5-Dinitro-guajacol mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und nachfolgendem Erhitzen mit Phenanthrenchinon in alkoholisch-essigsaurer Lösung (POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* 113, 652). — Gelbe Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 239—240°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

6.7-Dimethoxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin $C_{22}H_{16}O_2N_2 = N_2C_{20}H_{10}(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 548)*. Rote Krystalle (aus Xylol). F: 259—261° (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **107**, 1757). Löslich in Alkohol und Benzol mit violetter Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

6.7-Diäthoxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin $C_{24}H_{20}O_2N_2 = N_2C_{20}H_{10}(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man reduziert 4.5-Dinitro-brenzcatechin-diäthyläther mit Zinkstaub in heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure und erhitzt die entstandene Lösung nach Zusatz von Natriumacetat mit Phenanthrenchinon in Natriumdisulfit-Lösung (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **111**, 934 Anm.). — Rötliche Nadeln (aus Xylol), die beim Aufbewahren mit Xylol in Tafeln übergehen. F: 230°. Löslich in Benzol mit blaßgelber Farbe und violetter Fluorescenz. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb.

13. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2N_2$.

„[Bis-(4-oxy-phenyl)-benzylen]-benzimidazol" $C_{26}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Phenolphthalein mit o-Phenylendiamin auf 230° (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 13). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 354—355°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in siedendem Nitrobenzol. Löslich in verd. Kalilauge. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rötlichbraun. — Pikrat $C_{26}H_{18}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 203—204°.

N=C, N, $C(C_6H_4\cdot OH)_2$

Diacetylderivat $C_{30}H_{22}O_4N_2 = N_2C_{26}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (B., SCH.). — Nicht rein erhalten. — Sehr leicht verseifbar. — Pikrat $C_{30}H_{22}O_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 285,5—286°.

14. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_2N_2$.

3.3'-Bis-[α-oxy-benzal]-diindoleninyl-(2.2') $C_{30}H_{20}O_2N_2 =$ $C_6H_4{<}{C[:C(C_6H_5)\cdot OH] \atop N}{>}C\cdot C{<}{C[:C(C_6H_5)\cdot OH] \atop N}{>}C_6H_4$ ist desmotrop mit 3.3'-Dibenzoyl-diindolyl-(2.2'), Syst. No. 3609.

3.3'-Bis-[α-methoxy-benzal]-diindoleninyl-(2.2') $C_{32}H_{24}O_2N_2 =$ $\left[C_6H_4{<}{C[:C(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3] \atop N}{>}C-\right]_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 3.3'-Dibenzoyl-diindolyl-(2.2') in alkoh. Kalilauge mit Methyljodid (MADELUNG, HAGER, *B.* **49**, 2048). — Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 290°. Fast unlöslich in Alkohol.

3.3'-Bis-[α-äthoxy-benzal]-diindoleninyl-(2.2') $C_{34}H_{28}O_2N_2 =$ $\left[C_6H_4{<}{C[:C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5] \atop N}{>}C-\right]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MADELUNG, HAGER, *B.* **49**, 2048). — Krystalle (aus Pyridin + Alkohol). F: 258°. Leichter löslich in Alkohol als die vorangehende Verbindung.

C. Trioxy-Verbindungen.

1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_4H_4O_3N_2$.

1. ***2.4.5-Trioxy-pyrimidin (Isobarbitursäure)*** $C_4H_4O_3N_2$, Formel I, ist desmotrop mit 2.4.5-Trioxo-hexahydropyrimidin, Syst. No. 3615.

I. HO·, OH, N, N, ·OH   II. OH, N, HO·, N, ·OH

2. ***2.4.6-Trioxy-pyrimidin (Barbitursäure)*** $C_4H_4O_3N_2$, Formel II, ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidin, Syst. No. 3615.

2. 2.4.6-Trioxy-5-äthyl-pyrimidin $C_6H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-5-äthyl-hexahydropyrimidin, Syst. No. 3617.

OH, C_2H_5·, N, HO·, N, ·OH

2.4.6-Trimethoxy-5-äthyl-pyrimidin $C_9H_{14}O_3N_2 = N_2C_4(C_2H_5)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-5-äthyl-pyrimidin beim Erhitzen mit 4 Mol Natriummethylat in Methanol auf 100° (v. MERKATZ, *B.* **52**, 876). — Nadeln. F: 67—68°.

2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3N_2$.

2.4.6-Trioxy-5-benzyl-pyrimidin $C_{11}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-5-benzyl-hexahydro-pyrimidin, Syst. No. 3622.

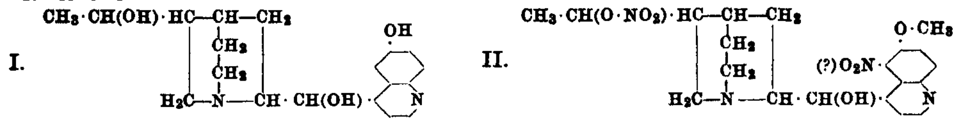
OH
$C_6H_5\cdot CH_2$ · N
HO · N · OH

2.4.6-Trimethoxy-5-benzyl-pyrimidin $C_{14}H_{16}O_3N_2 = N_2C_4(CH_2\cdot C_6H_5)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-5-benzyl-pyrimidin durch Erhitzen mit überschüssigem Natriummethylat auf 100° (Kast, *B.* **45**, 3129). — Krystalle. F: 99,5°. Löslich in heißem Alkohol und Benzol.

3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_2$.

[5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{19}H_{24}O_3N_2$, Formel I.

a) ***Sterisch dem Cinchonin entsprechende Form, Oxydihydrocupreidin*** $C_{19}H_{24}O_3N_2$, Formel I.



Salpetersäureester des [5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5(?)-nitro-6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinols, Salpetersäureester des Nitrooxydihydrochinidins („Dinitrochinidin") $C_{20}H_{24}O_7N_4$, Formel II. Zur Konstitution vgl. Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **42**, 1481. — *B.* Aus Chinidin bei Einw. von Salpeterschwefelsäure (Chininfabr. Zimmer & Co., D.R.P. 283537; *C.* **1915** I, 1032; *Frdl.* **12**, 753). — Gelbes, körniges Pulver. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol (Ch. Z. & Co.). Leicht löslich in verd. Säuren (Ch. Z. & Co.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in warmer Salzsäure Aminooxydihydrochinidin (Syst. No. 3773a) (Ch. Z. & Co.).

b) ***Sterisch dem Cinchonidin entsprechende Form, Oxydihydrocuprein*** $C_{19}H_{24}O_3N_2$, Formel I (s. o.).

[5-(β-Chlor-α-oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Chloroxydihydrochinin, „Chininoxychlorid" $C_{20}H_{25}O_3N_2Cl$, Formel III. *B.* Das Nitrat entsteht bei Einw. von 1 Mol unterchloriger Säure auf eine Lösung von Chinin in Salpetersäure (Christensen, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **25**, 261; *C.* **1915** II, 542). Chininoxychlorid entsteht auch in nicht ganz reinem Zustande bei Einw. von einer 1 Mol Chlor enthaltenden Menge Chlorwasser auf eine salzsaure Lösung von Chinin-hydrochlorid (Chr.). — Körner (aus Äther). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. $[\alpha]_D$: —131,4° (Chloroform + Alkohol; c = 3,5). — Liefert beim Behandeln mit 2 Mol Chlor in Wasser [5-(β-Chlor-α-oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5.5-dichlor-6-oxo-5.6-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol. — $C_{20}H_{25}O_3N_2Cl + 2HNO_3$. Krystalle.



[5-(β-Chlor-α-oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5-chlor-6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol („Chloroxycinchoninoxychlorid") $C_{19}H_{22}O_3N_2Cl_2$, Formel IV. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von Chinin-hydrochlorid in salzsaurer Lösung mit einer 2 Mol Chlor enthaltenden Menge Chlorwasser (Christensen, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **25**, 262, 274; *C.* **1915** II, 543). Aus [5-(β-Chlor-α-oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5.5-dichlor-6-oxo-5.6-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol durch Reduktion mit schwefliger Säure (Ch., *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **25**, 278). — Nadeln mit $4H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 172—173° (Maquennescher Block). Schwer löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe; löslich in Alkalilaugen und in Alkalicarbonat-Lösungen. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Cinchomeronsäure. Wird durch unterchlorige Säure oder Chlorwasser in [5-(β-Chlor-α-oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5.5-dichlor-6-oxo-5.6-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol übergeführt. Bei Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Triacetylderivat (nicht isoliert). Mit Benzoylchlorid in Natronlauge bildet sich ein amorphes Pulver (Dibenzoylderivat?). —

Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids wird bei Einw. von Ferrichlorid rotbraun. — $C_{19}H_{22}O_3N_2Cl_2 + 2HCl$. Gelbliche Prismen. Wurde mit 2,5 Mol und mit ca. 3 Mol Wasser krystallisiert erhalten. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{19}H_{22}O_3N_2Cl_2 + HI + 4H_2O$. Gelbe Krystalle. — $C_{19}H_{22}O_3N_2Cl_2 + HNO_3 + 3H_2O$. Schwefelgelbe Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salpetersäure). Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch.

Salpetersäureester des [5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5-nitro-6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinols, Salpetersäureester des Nitrooxydihydrochinins („Dinitrochinin") $C_{20}H_{24}O_7N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 550)*. Zur Konstitution vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **42**, 1481. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad Aminooxydihydrochinin (Syst. No. 3773a) (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 283537; *C.* **1915** I, 1032; *Frdl.* **12**, 753).

$CH_3 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N—CH \cdot CH(OH) \cdot$ [Chinolinring mit $O \cdot CH_3$, O_2N, N]

4. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3N_2$.

Trioxy-Verbindungen $C_{12}H_8O_3N_2$.

1. ***2.3.6-Trioxy-phenazin*** $C_{12}H_8O_3N_2$, Formel I.

Anhydro-[10-phenyl-2.3.6-trioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Phenyl-3.7-dioxy-phenazon-(2), 2.6-Dioxy-aposafranon $C_{18}H_{12}O_3N_2$, Formel II bezw. III ($R = C_6H_5$)

I. HO·[Phenazin]·OH, ·OH II. HO·[Phenazin, $\overset{+}{N}$·R]·OH, ·$\bar{O}$ III. HO·[Phenazon, N·R]·OH, :O

(S. 550). *B.* Aus der Anhydrobase des 2-Anilino-6-oxy-aposafranons (Syst. No. 3773a) beim Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure auf 180—185° (HELLER, *A.* **392**, 35). — Dunkelrote, alkoholhaltige Nadeln (aus Alkohol), die nach dem Trocknen dunkelgrün erscheinen. Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, sehr schwer in Toluol, schwer in heißem Aceton und Essigester mit gelbroter Farbe und grüner Fluorescenz. Löslich in rauchender Salzsäure und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Anhydro-[10-o-tolyl-2.3.6-trioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-o-Tolyl-3.7-dioxy-phenazon-(2) $C_{19}H_{14}O_3N_2$, Formel II bezw. III ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$). *B.* Aus der Anhydrobase des 9-o-Tolyl-3-o-toluidino-2.7-dioxy-phenazoniumhydroxyds (Syst. No. 3773a) beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure auf 170—175° (HELLER, *A.* **392**, 36). — Rotbraune Körner (aus Alkohol). Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. — Färbt gebeizte Baumwolle rot bis braun.

2. ***4.5.7-Trioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin*** $C_{12}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5.7-Dioxy-4-oxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-1.6-naphthyridin, Syst. No. 3636.

HO OH / N / HO· / N

5. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3N_2$.

1. **5.4'.4''-Trioxy-[dichinolino-2'.3':1.2; 2''.3'':3.4-cyclopentadien-(1.3)] bezw. 5-Oxy-4'.4''-dioxo-1'.4'.1''.4''-tetrahydro-[dichinolino-2'.3':1.2; 2''.3'':3.4-cyclopentadien-(1.3)]** $C_{19}H_{12}O_3N_2$, Formel IV bezw. V. *B.* Beim Kochen

IV. [Chinolin, OH, N]—CH(OH)—[Chinolin, N, OH] V. [Benzol]—CO—C—CH(OH)—C—NH—[Benzol] / NH—C═══C—CO

von 4.8-Dioxy-2.3; 6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolinchinon-(9.10) (Syst. No. 3637) mit 10%iger Kalilauge (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 483). Beim Erhitzen von 5.4'.4''-Trioxy-[dichinolino-2'.3':1.2; 2''.3'':3.4-cyclopentadien-(1.3)]-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3692) (B., N.). — Orangerote Nadeln. F: 456—459°. Löslich in siedendem Chinolin mit carminroter Farbe, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber bis orangegelber Farbe. — $KC_{19}H_{11}O_3N_2 + 2H_2O$. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

2. **2.4.5-Tris-[2-oxy-phenyl]-imidazol** $C_{21}H_{16}O_3N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot C$—N / $HO\cdot C_6H_4\cdot C$—NH $>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin beim Erwärmen mit Zink und Kalilauge auf dem Wasserbad (COUSIN, VOLMAR, *C. r.* **158**, 951; *Bl.* [4] **15**, 418). — Weißes Pulver, das am Licht und an der Luft braun wird. Beginnt auf dem MAQUENNEschen Block bei ca. 207° sich zu zersetzen und ist bei 227—230° geschmolzen. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. Löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen; die Lösung in alkoh. Kalilauge fluoresciert schwach grün. — $C_{21}H_{16}O_3N_2 + HCl$. Prismen. F: 217—220° (Zers.) (MAQUENNEscher Block). Löslich in kaltem Wasser unter Bildung kolloidaler Lösungen. — $C_{21}H_{16}O_3N_2 + HCl + H_2O$. Amorphes Pulver. Verhalten beim Erhitzen: C., V. Kolloidal löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 226—228° (MAQUENNEscher Block). Sehr schwer löslich in Wasser.

6. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_3N_2$.

Trioxy-Verbindungen $C_{20}H_{12}O_3N_2$.

1. ***5.6.7-Trioxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 5.6.7-Trioxy-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** $C_{20}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

N N O·R O·R O·R

5.6.7-Trimethoxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin $C_{23}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Aus 4.5-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther durch Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure und folgende Kondensation mit Phenanthrenchinon in Gegenwart von $NaHSO_3$ und Natriumacetat (JONES, ROBINSON, *Soc.* **111**, 929). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton). F: 180°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurrot und wird beim Zufügen von Wasser rotbraun.

2. ***5.6.8-Trioxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 5.6.8-Trioxy-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** $C_{20}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

O·R N N O·R O·R

5.6.8-Trimethoxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin $C_{23}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Aus 6(oder 5)-Nitro-5(oder 6)-amino-oxyhydrochinon-trimethyläther (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 337) durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Salzsäure und folgende Kondensation mit Phenanthrenchinon in Gegenwart von $NaHSO_3$ und Natriumacetat (JONES, ROBINSON, *Soc.* **111**, 928). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Schwer löslich. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird beim Verdünnen mit Wasser grünbraun.

D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4N_2$.

4.7.3'.4'(oder 4.7.5'.6')-Tetraoxy-[benzo-1'.2':5.6-indazol], 1'.4'.7'.8'(oder 1'.4'.5'.6')-Tetraoxy-[naphtho-2'.3':3.4-pyrazol] $C_{11}H_8O_4N_2$ *(S. 554).*

Die S. 554 zwischen Z. 25 und 24 v. u. stehenden Formeln V und VI sind durch die nebenstehende Formel zu ersetzen (vgl. DIMROTH, RUCK, *A.* **446** [1926], 123; PFEIFFER, *B.* **60** [1927], 111).

HO O CH NH N HO O

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4N_2$.

1. ***2.5-Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-pyrazin*** $C_{16}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus ω-Amino-2.4-dioxy-acetophenon beim Kochen mit Pyridin (TUTIN, *Soc.* **97**, 2514). — Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 326°; sublimiert oberhalb dieser Temperatur in gelben Blättchen. Leicht löslich in Pyridin, sehr schwer in Eisessig, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Salze: T.

OH HO N N OH OH

2.5 - Bis - [2.4 - dibenzoyloxy - phenyl] - pyrazin $C_{44}H_{28}O_8N_2 = N_2C_4H_2[C_6H_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2]_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-pyrazin durch Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (TUTIN, *Soc.* **97**, 2515). — Blättchen (aus Essigester). F: 212°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Essigester.

2. ***2.5-Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-pyrazin*** $C_{16}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

2.5-Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-pyrazin $C_{20}H_{20}O_4N_2 = N_2C_4H_2[C_6H_3(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Neben 2.6-Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-pyrazin aus ω-Chlor-3.4-dimethoxy-acetophenon beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 110° (TUTIN, *Soc.* **97**, 2510). — Nadeln (aus Eisessig). F: 208°; löslich in Eisessig, schwer löslich in siedendem Xylol, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln; die Lösung in Chloroform fluoresciert blau; beim Zufügen von Salzsäure verschwindet die Fluorescenz, und die Lösung wird gelb (T., *Soc.* **97**, 2510). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig ω-Amino-3.4-dioxy-acetophenon (T., *Soc.* **97**, 2520). — $C_{20}H_{20}O_4N_2 + H_2SO_4$. Orangerote Nadeln (T., CATON, *Soc.* **97**, 2533). — $C_{20}H_{20}O_4N_2 + 2H_2SO_4$. Schwarze Prismen. Wird durch Alkohol leicht hydrolysiert (T., C.). Eine verd. Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

3. ***2.6-Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-pyrazin*** $C_{16}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

2.6-Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-pyrazin $C_{20}H_{20}O_4N_2 = N_2C_4H_2[C_6H_3(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Neben 2.5-Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-pyrazin aus ω-Chlor-3.4-dimethoxy-acetophenon beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 110° (TUTIN, *Soc.* **97**, 2511). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester, ziemlich schwer in Alkohol (T., *Soc.* **97**, 2511). Absorptionsspektrum der Base und ihrer Salze in Chloroform: T., CATON, *Soc.* **97**, 2527. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig das Hydrojodid des Bis-[3.4-dioxy-phenacyl]-amins (T., *Soc.* **97**, 2523). — $C_{20}H_{20}O_4N_2 + HCl$. Tiefgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: ca. 195—200° (T., *Soc.* **97**, 2511). Wird durch Wasser und Alkohol leicht hydrolysiert. — $C_{20}H_{20}O_4N_2 + HBr$. Orangegelbe Nadeln (T., C., *Soc.* **97**, 2534). — Dihydrobromid. Schwarzblau (T., C., *Soc.* **97**, 2533). — $C_{20}H_{20}O_4N_2 + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln Wird durch Wasser und Alkohol hydrolysiert (T., C., *Soc.* **97**, 2534).

E. Oktaoxy-Verbindungen.

Bis-[6.7-dioxy-1-(3.4-dioxy-benzyl)-isochinolyl-(5)]-methan $C_{33}H_{26}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

Bis - [6.7 - dimethoxy - 1 - (3.4 - dimethoxy - benzyl) - isochinolyl - (5)] - methan, Methylendipapaverin $C_{41}H_{42}O_8N_2$, s. obenstehende Formel (R = CH_3)[1]. *B.* Aus Papaverin bei Einw. von Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung (FREUND, FLEISCHER, *B.* **48**, 408). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 204—206°. Schwer löslich in Alkohol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos; bei Zusatz einer Spur verd. Salpetersäure tritt eine blaue Färbung auf. — $C_{41}H_{42}O_8N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Filzartiger Niederschlag.

[1]) Im Hinblick auf die Arbeit von SPÄTH, POLGAR (*B.* **59** [1926], 2788) erscheint diese Formel unsicher.

III. Oxo-Verbindungen.

A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}ON_2$.

1. N.N'-Methylen-harnstoff $C_2H_4ON_2 = HN<\binom{CO}{CH_2}>NH$.

N-Phenyl-N.N'-methylen-thioharnstoff $C_8H_8N_2S = HN<\binom{CS}{CH_2}>N\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. XI/XII, S. 244 bei Phenylthioharnstoff.

N-Oxymethyl-N.N'-methylen-thioharnstoff $C_3H_6ON_2S = HN<\binom{CS}{CH_2}>N\cdot CH_2\cdot OH$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. III/IV, S. 76.

ω-o-Tolyl-ms.ω'-methylen-dithiobiuret, o-Tolyldithioformalduret $C_{10}H_{11}N_3S_2 = HN<\binom{CS}{CH_2}>N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Kondensation von ω-o-Tolyldithiobiuret (Ergw. Bd. XI/XII, S. 383) mit Formaldehyd in Wasser in Gegenwart von Chlorwasserstoff (FROMM, *A.* **394**, 283). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 197°.

2. Oxo-Verbindungen $C_3H_6ON_2$.

1. ***2-Oxo-imidazolidin, Imidazolidon-(2), N.N'-Äthylen-harnstoff*** $C_3H_6ON_2 = \begin{matrix}H_2C\cdot NH\\ |\\ H_2C\cdot NH\end{matrix}>CO$ *(S. 2)*. *B.* Bei der Destillation von wasserhaltigem N.N'-Äthylenguanidin unter vermindertem Druck (PIERRON, *A. ch.* [9] 11, 363).

Imidazolidon-(2)-imid bezw. 2-Amino-Δ^2-imidazolin $C_3H_7N_3 = \begin{matrix}H_2C\cdot NH\\ |\\ H_2C\cdot NH\end{matrix}>C:NH$ bezw. $\begin{matrix}H_2C—N\\ |\\ H_2C\cdot NH\end{matrix}>C\cdot NH_2$, **N.N'-Äthylen-guanidin** *(S. 3)*. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Behandeln einer 10%igen Äthylendiamin-Lösung mit Bromcyan (PIERRON, *A. ch.* [9] 11, 361). — Die freie Base wurde nicht rein erhalten. — Bei der Destillation der wasserhaltigen Base unter vermindertem Druck entstehen N.N'-Äthylen-harnstoff und Ammoniak. Das Hydrobromid liefert beim Eindampfen einer wäßr. Lösung mit Äthylendiamin Diäthylenguanidin $\begin{matrix}N═══C———NH\\ | \quad\quad | \quad\quad |\\ H_2C\cdot CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3798). Bei Einw. von salpetriger Säure auf das Carbonat bildet sich Hydantoin. — $C_3H_7N_3+HCl$. F: 120—122°. — $C_3H_7N_3+HBr$. Hygroskopische Prismen (aus Alkohol). F: 125—126°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $2C_3H_7N_3+H_2SO_4$. Nadeln. F: 281° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $C_3H_7N_3+HNO_3$. Prismen. F: 115°. Löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_3H_6N_3$. Gelblicher, zersetzlicher Niederschlag. Löslich in Ammoniak und Kaliumcyanid-Lösung, unlöslich in verd. Salpetersäure. — $Ag_2C_3H_5N_3$. Zersetzlich. Unlöslich in Salpetersäure. — $BaC_3H_5N_3$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser. — $PbC_3H_5N_3$. Niederschlag. Löslich in verd. Salpetersäure, unlöslich in siedendem Wasser und konz. Salpetersäure. — Chloroplatinat. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_3H_7N_3+C_6H_3O_7N_3$. F: 217°. Schwer löslich in Wasser. — Carbonat $2C_3H_7N_3+H_2CO_3$. Zerfließlich. F: 162°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

2. ***N.N'-Äthyliden-harnstoff*** $C_3H_6ON_2 = HN\langle\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\CO\end{smallmatrix}\rangle NH$.

N.N'-Äthyliden-thioharnstoff $C_3H_6N_2S = HN\langle\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\CS\end{smallmatrix}\rangle NH$. Vgl. hierzu Ergw. Bd. III/IV, S. 76.

N-Phenyl-N.N'-äthyliden-thioharnstoff $C_9H_{10}N_2S = HN\langle\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\CS\end{smallmatrix}\rangle N\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Phenylthioharnstoff (Ergw. Bd. XI/XII, S. 244).

N-[α-Oxy-äthyl]-N.N'-äthyliden-thioharnstoff $C_5H_{10}ON_2S = HN\langle\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\CS\end{smallmatrix}\rangle N\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. III/IV, S. 76.

N-Acetyl-N.N'-äthyliden-thioharnstoff $C_5H_8ON_2S = HN\langle\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\CS\end{smallmatrix}\rangle N\cdot CO\cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Aldehydammoniak (Syst. No. 3796).

Äthyliden-thioharnstoff-N-carbonsäuremethylester $C_5H_8O_2N_2S = HN\langle\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\CS\end{smallmatrix}\rangle N\cdot CO_2\cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Aldehydammoniak (Syst. No. 3796).

3. Oxo-Verbindungen $C_4H_8ON_2$.

1. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-methyl-pyrazolidin, 3(bezw. 5)-Methyl-pyrazolidon-(5 bezw. 3)*** $C_4H_8ON_2 = \begin{smallmatrix}H_2C & — & CH\cdot CH_3\\ OC\cdot NH\cdot NH\end{smallmatrix}$.

1-β-Naphthyl-3-methyl-pyrazolidon-(5) $C_{14}H_{14}ON_2 = \begin{smallmatrix}H_2C & — & CH\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot NH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Crotonsäure und β-Naphthylhydrazin beim Erhitzen auf 135° (v. KONEK, MITTERHAUSER, *B.* **51**, 870). — Bräunliche Krystalle (aus Alkohol). F: 107°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalilaugen, löslich in heißer konzentrierter Salzsäure.

1-Nitroso-5-methyl-pyrazolidon-(3) $C_4H_7O_2N_3 = \begin{smallmatrix}H_2C & — & CH\cdot CH_3\\ OC\cdot NH\cdot N\cdot NO\end{smallmatrix}$ *(S. 8).* — $NH_4C_4H_6O_2N_3 + 0,5H_2O$. Nadeln. F: 144° (unter Aufschäumen) (MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **84**, 286). — $AgC_4H_6O_2N_3$. Nadeln, die am Licht braun werden. F: 148—149° (Zers.) (M.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $Cu(C_4H_6O_2N_3)_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue Prismen. Monoklin(?) (BEDER, *J. pr.* [2] **84**, 288). Wird im Exsiccator unter Abgabe von Krystallwasser dunkelgrau (M.). — Verbindung des Ammoniumsalzes mit Pikrinsäure $NH_4C_4H_6O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3 + C_2H_6O$ (aus Alkohol). Goldgelbe Krystalle. F: 162—164° (unscharf) (M.). Sublimiert teilweise bei längerem Erwärmen auf 150°. Schwer löslich in heißem Wasser. Wird durch Natronlauge zersetzt.

2-Nitroso-1-äthyl-3-methyl-pyrazolidon-(5) $C_6H_{11}O_2N_3 = \begin{smallmatrix}H_2C & — & CH\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_2H_5)\cdot N\cdot NO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Nitroso-5-methyl-pyrazolidons-(3) beim Behandeln mit Äthyljodid in Äther (MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **84**, 288). — Tafeln (aus Äther). F: 83°.

2. ***N.N'-Isopropyliden-harnstoff*** $C_4H_8ON_2 = HN\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\CO\end{smallmatrix}\rangle NH$.

ω-o-Tolyl-ms.ω'-isopropyliden-dithiobiuret, o-Tolyl-dithiodimethylketuret $C_{12}H_{15}N_3S_2 = HN\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\CS\end{smallmatrix}\rangle N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus ω-o-Tolyl-dithiobiuret (Ergw. Bd. XI/XII, S. 383) und Aceton (FROMM, *A.* **394**, 282). — Krystalle (aus Alkohol). F: 236°. — Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Benzylchlorid in 1 Mol Natronlauge eine Verbindung $C_{19}H_{21}N_3S_2$ (S. 186), mit 2 Mol Benzylchlorid in siedender überschüssiger alkoholischer Natronlauge die Verbindung $N\leqslant\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}\rangle N\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5){:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (S. 98).

Verbindung $C_{19}H_{21}N_3S_2 = N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)}{>}N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ oder $HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{CS}{>}N\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5){:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus o-Tolyl-dithiodimethylketuret (S. 185) beim Behandeln mit je 1 Mol Benzylchlorid und Natronlauge (FROMM, *A.* **394**, 283). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192°.

4. 2-Oxo-4.6-dimethyl-hexahydropyrimidin $C_6H_{12}ON_2 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot NH}{CH(CH_3)\cdot NH}{>}CO$.

4.5.6-Tribrom-2-oxo-4.6-bis-brommethyl-hexahydropyrimidin (?) $C_6H_7ON_2Br_5 = BrHC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr(CH_2Br)\cdot NH}{CBr(CH_2Br)\cdot NH}{>}CO$ (?). *B.* Aus Acetylacetonharnstoff (S. 234) beim Behandeln mit 5 Mol Brom in siedendem Chloroform (STARK, *A.* **381**, 161, 196). — Gelbliche Prismen (aus Chloroform und Benzol). F: 183—184°; zersetzt sich bei längerem Erhitzen. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform, löslich in Benzol, Essigester und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Beständig gegen siedendes Wasser. Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform das Perbromid $C_6H_7ON_2Br_5 + 2Br$ (s. u.). — Hydrobromid. Gelber, krystalliner Niederschlag. Sehr zersetzlich. — Perbromid $C_6H_7ON_2Br_5 + 2Br$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich unscharf je nach der Art des Erhitzens zwischen 155° und 170°. Spaltet sehr leicht Brom ab. — Natriumsalz. Nadeln. Reagiert neutral. Wird von Kohlensäure nicht zersetzt.

2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_3H_4ON_2$.

1. *3(bezw. 5)-Oxo-pyrazolin, Pyrazolon-(3 bezw. 5)* $C_3H_4ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{——}CO}{HC\cdot NH\cdot NH}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}CO}{HC{:}N\cdot NH}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen (*S. 13*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1231; *C.* **1923** III, 1081. — Zur Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL vgl. DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 278.

1-Phenyl-pyrazolon-(5) $C_9H_8ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}CO}{HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_5}$ bezw. desmotrope Formen (*S. 14*). *B.* Zur Bildung aus 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4) durch Erhitzen nach RUHEMANN, MORELL (*Soc.* **61**, 799) und CLAISEN, HAASE (*B.* **28**, 37) vgl. MICHAELIS, *A.* **385**, 50. — Nadeln (aus Wasser). F: 118—120° (ROSANOW, Ж. **48**, 1232; *C.* **1923** III, 1081). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: R. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140—150° 1-Phenyl-5-chlor-pyrazol (M.).

1-Phenyl-pyrazolon-(5)-anil bezw. 1-Phenyl-5-anilino-pyrazol $C_{15}H_{13}N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}C{:}N\cdot C_6H_5}{HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_5}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{==}C\cdot NH\cdot C_6H_5}{HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazoliumjodid (S. 15) beim Erhitzen mit 2 Mol Anilin auf 200° (MICHAELIS, *A.* **385**, 33). — Prismen. F: 138°. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf 110—120° 2-Methyl-1-phenyl-5-anilino-pyrazoliumjodid (s. u.).

2-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{16}H_{15}N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{————}C{:}N\cdot C_6H_5}{HC\cdot N(CH_3)\cdot N\cdot C_6H_5}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazoliumjodid (S. 15) beim Erhitzen mit 2 Mol Anilin auf 125° (MICHAELIS, *A.* **385**, 57). Das Hydrojodid entsteht aus 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-anil beim Erhitzen mit Methyljodid auf 110—120° (M., *A.* **385**, 34). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmeckt bitter. F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Wasser; löslich in verd. Säuren. — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol 2-Methyl-1-phenyl-5-methylanilino-pyrazoliumjodid (Syst. No. 3712). — Salze $C_{16}H_{15}N_3 + HAc$ bezw. 2-Methyl-1-phenyl-5-anilino-pyrazoliumsalze $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{=====}C\cdot NH\cdot C_6H_5}{HC{:}N(CH_3)(Ac)\cdot N\cdot C_6H_5}$. — $C_{16}H_{15}N_3 + HCl$. Krystallinische, zerfließliche Masse (M., *A.* **385**, 58). — $C_{16}H_{15}N_3 + HI$. Nadeln (aus Wasser).

F: 161° (M., *A.* **385**, 34, 59). — $2C_{16}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 177° (M., *A.* **385**, 58). — Pikrat $C_{16}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 104° (M., *A.* **385**, 59). — Rhodanid $C_{16}H_{15}N_3 + HCNS$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 137° (M., *A.* **385**, 59). Wird an der Luft rot.

2-Äthyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{17}H_{17}N_3 = \begin{array}{l} HC\text{———}C{:}N\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot N(C_2H_5)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 2-Äthyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazoliumjodid (S. 16) beim Erhitzen mit 2 Mol Anilin auf 125° (MICHAELIS, *A.* **385**, 60). Das Hydrojodid entsteht aus 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-anil beim Erhitzen mit Äthyljodid (M., *A.* **385**, 34). — Prismen. F: 155°. — Salze $C_{17}H_{17}N_3 + HAc$ bezw. 2-Äthyl-1-phenyl-5-anilino-pyrazoliumsalze $\begin{array}{l} HC\text{═══}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ HC{:}N(C_2H_5)(Ac)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$. — $C_{17}H_{17}N_3 + HI$. Blättchen (aus Wasser). F: 149° (M., *A.* **385**, 34, 61). — $2C_{17}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. F: 197° (M., *A.* **385**, 60). — Pikrat. F: 172° (M., *A.* **385**, 61).

2-Propyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{18}H_{19}N_3 = \begin{array}{l} HC\text{———}C{:}N\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 2-Propyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazoliumjodid (S. 16) beim Erhitzen mit 2 Mol Anilin auf 125° (MICHAELIS, *A.* **385**, 61). Das Hydrojodid entsteht aus 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-anil beim Erhitzen mit Propyljodid (M., *A.* **385**, 35). — Krystalle. F: 124,5°. — Salze $C_{18}H_{19}N_3 + HAc$ bezw. 2-Propyl-1-phenyl-5-anilino-pyrazoliumsalze $\begin{array}{l} HC\text{═══}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ HC{:}N(CH_2\cdot C_2H_5)(Ac)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$. — $C_{18}H_{19}N_3 + HI$. F: 165° (M., *A.* **385**, 35, 61). — Chloroplatinat. F: 195° (M., *A.* **385**, 61).

1-o-Tolyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_{10}ON_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{—}CO \\ HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus [o-Tolyl-hydrazono-methyl]-malonsäurediäthylester beim Erhitzen mit Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **373**, 143). — Säulen (aus verd. Alkohol), Tafeln (aus Äther). F: 177°. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 150° 1-o-Tolyl-5-chlor-pyrazol.

1-Phenyl-3-chlor-pyrazolon-(5) $C_9H_7ON_2Cl = \begin{array}{l} H_2C\text{—}CO \\ ClC{:}N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 15)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1232; *C.* **1923** III, 1081.

2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazolon-(3) $C_{10}H_9ON_2Cl = \begin{array}{l} HC\text{———}CO \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. „3-Antipyrin"). *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-3.5-dichlor-pyrazoliumjodid (S. 16) bei wiederholtem Eindampfen mit Silberoxyd und Wasser (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* **46**, 3609). — Nadeln (aus Ligroin). F: 117°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform 2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-4-brom-pyrazolon-(3). Bei der Einw. von salpetriger Säure in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht 2-Methyl-1-phenyl-3.5-dioxo-4-oximino-pyrazolidin (Syst. No. 3614). — Gibt mit Ferrichlorid eine dunkelbraunrote Färbung.

2-Methyl-1-phenyl-3-chlor-pyrazolon-(5) $C_{10}H_9ON_2Cl = \begin{array}{l} HC\text{———}CO \\ ClC\cdot N(CH_3)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-Phenyl-3-chlor-pyrazolon-(5) beim Kochen mit Dimethylsulfat und folgenden Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* **46**, 3604). — Nadeln (aus Ligroin). F: 67°. Ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther, Alkohol und Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform 2-Methyl-1-phenyl-3-chlor-4-brom-pyrazolon-(5). Bei Einw. von Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad entsteht 2-Methyl-1-phenyl-3.5-dichlor-pyrazoliumchlorid. Beim Behandeln mit Natriumnitrit in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure erhält man 2-Methyl-1-phenyl-3.5-dioxo-4-oximino-pyrazolidin (Syst. No. 3614). — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine dunkelrotbraune Färbung. — $C_{10}H_9ON_2Cl + HCl$. Gelbliche, zerfließliche Krystalle. F: 177°. — $2C_{10}H_9ON_2Cl + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 121°. — $2C_{10}H_9ON_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 216° (Zers.). — Pikrat $C_{10}H_9ON_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 130°.

2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-4-brom-pyrazolon-(3) $C_{10}H_8ON_2ClBr$ =
BrC——CO
ClC·N(C_6H_5)·N·CH_3
bezw. desmotrope Form (vgl. „3-Antipyrin"). *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazolon-(3) beim Behandeln mit Brom in Chloroform (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* **46**, 3609). — Prismen (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol.

2-Methyl-1-phenyl-3-chlor-4-brom-pyrazolon-(5) $C_{10}H_8ON_2ClBr$ =
BrC——CO
ClC·N(CH_3)·N·C_6H_5
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-3-chlor-pyrazolon-(5) beim Behandeln mit Brom in Chloroform (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* **46**, 3607). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Ligroin und Wasser.

2-Methyl-1-phenyl-3-chlor-4-jod-pyrazolon-(5) $C_{10}H_8ON_2ClI$ =
IC——CO
ClC·N(CH_3)·N·C_6H_5
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-3-chlor-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Jod in Chloroform (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* **46**, 3607). — Krystalle (aus Alkohol). F: 182°.

2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazolthion-(3) $C_{10}H_9N_2ClS$ =
HC——CS
ClC·N(C_6H_5)·N·CH_3
bezw. desmotrope Form (vgl. „3-Thiopyrin"). *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-3.5-dichlor-pyrazoliumjodid (S. 16) beim Behandeln mit Natriumsulfid in heißem Wasser (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* **46**, 3609). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol 2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-3-methylmercapto-pyrazoliumjodid (S. 99).

2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-4-brom-pyrazolthion-(3) $C_{10}H_8N_2ClBrS$ =
BrC——CS
ClC·N(C_6H_5)·N·CH_3
bezw. desmotrope Form (vgl. „3-Thiopyrin"). *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-3.5-dichlor-4-brom-pyrazoliumjodid (S. 17) beim Behandeln mit Natriumsulfid in heißer wäßriger Lösung (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* **46**, 3610). — Prismen (aus Alkohol). F: 185°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid in siedendem Methanol 2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-4-brom-3-methylmercapto-pyrazoliumjodid (S. 99).

2. ***2-Oxo-Δ⁴-imidazolin, Imidazolon-(2), Glyoxalon-(2)*** $C_3H_4ON_2$ =
HC·NH
HC·NH>CO bezw. desmotrope Oxy-Form.

Imidazolon-(2)-imid bezw. **2-Amino-imidazol** $C_3H_5N_3$ = HC·NH / HC·NH>C:NH bezw.
HC—N
HC·NH>C·NH_2. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 2-Benzolazo-imidazol (S. 230) oder von [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 2⟩-imidazol (S. 230) mit Zinnchlorür und Salzsäure (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 238, 244, 246). — Sirup, der beim Aufbewahren braun wird. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol. — Farbreaktionen: F., P. — $C_3H_5N_3$ + HCl. Zerfließliche Tafeln (aus Alkohol). F: 152° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — $C_3H_5N_3$ + HNO_3. Tafeln (aus Wasser). F: 135—136° (korr.). — $2C_3H_5N_3$ + 2HCl + $SnCl_4$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 286° (korr.). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 236° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Oxalat $C_3H_5N_3$ + $C_2H_2O_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 211° (korr.; Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Imidazolon-(2)-acetimid bezw. **2-Acetamino-imidazol** $C_5H_7ON_3$ =
HC·NH
HC·NH>C:N·CO·CH_3 bezw. HC—N / HC·NH>C·NH·CO·CH_3. *B.* Aus salzsaurem Imidazolon-(2)-imid beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 248). — Prismen (aus Wasser). F: 287° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Imidazolon-(2)-benzimid bezw. **2-Benzamino-imidazol** $C_{10}H_9ON_3$ =
HC·NH
HC·NH>C:N·CO·C_6H_5 bezw. HC—N / HC·NH>C·NH·CO·C_6H_5. *B.* Aus Imidazolon-(2)-imid beim

Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (FARGHER, PYMAN, *Soc.* 115, 248). — Blättchen (aus Alkohol). F: 227° (korr.). Schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser.

Imidazolon-(2)-[5-brom-2-amino-anil] (?) bezw. 2-[5-Brom-2-amino-anilino]-imidazol (?) $C_9H_9N_4Br$ = $\begin{matrix}HC\cdot NH\\ \parallel \\ HC\cdot NH\end{matrix}\!>\!C{:}N\cdot C_6H_3Br\cdot NH_2$ (?) bezw. $\begin{matrix}HC—N\\ \parallel \\ HC\cdot NH\end{matrix}\!>\!C\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot NH_2$(?). *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von [4-Brom-benzol]-⟨1azo2⟩-imidazol mit Zinnchlorür und Salzsäure (FARGHER, PYMAN, *Soc.* 115, 245). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 178° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und Wasser. — Die alkoh. Lösung wird an der Luft purpurrot. — Dihydrochlorid. Blättchen (aus Wasser). F: 245° (korr.; Zers.). — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 225° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser.

3. ***Diazoaceton, Acetyldiazomethan*** $C_3H_4ON_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot HC\!<\!\begin{matrix}N\\ \parallel\\ N\end{matrix}$ s. Ergw. Bd. I, S. 396.

2. Oxo-Verbindungen $C_4H_6ON_2$.

1. ***6-Oxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin, Pyridazinon-(3)*** $C_4H_6ON_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH{:}N\\ | \quad\quad |\\ H_2C\cdot CO\cdot NH\end{matrix}$. *B.* Aus β-Aldehydo-propionsäureäthylester beim Behandeln mit Hydrazinhydrat (CARRIÈRE, *C. r.* 154, 1175; *A. ch.* [9] 17 [1922], 102). — Krystallmasse. F: 37°. Kp_{19}: 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, sehr schwer in Äther und Benzol.

2. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-methyl-pyrazolin, 3(bezw. 5)-Methyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_4H_6ON_2$ = $\begin{matrix}H_2C —— C\cdot CH_3\\ | \quad\quad \parallel\\ OC\cdot NH\cdot N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC == C\cdot CH_3\\ | \quad\quad |\\ OC\cdot NH\cdot NH\end{matrix}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen (*S. 19*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. 48, 1231; *C.* 1923 III, 1080. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150° 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* 43, 2106). Kondensiert sich mit Isatin-α-anil in Nitrobenzol bei 150° zu [Indol-(2)]-[3-methyl-pyrazol-(4)]-indigo $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}\!>\!C{:}C\!<\!\begin{matrix}CO —— NH\\ \quad\quad |\\ C(CH_3){:}N\end{matrix}$ (Syst. No. 3888) (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* 31, 75). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 223596; *C.* 1910 II, 521; *Frdl.* 10, 809.

1.3-Dimethyl-pyrazolon-(5) $C_5H_8ON_2$ = $\begin{matrix}H_2C —— C\cdot CH_3\\ | \quad\quad \parallel\\ OC\cdot N(CH_3)\cdot N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen (*S. 19*). Gibt mit Dimethylsulfat bei Siedetemperatur 1.2.3-Trimethyl-pyrazolon-(5) (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* 43, 2109).

1.3-Dimethyl-pyrazolon-(5)-anil bezw. 5-Anilino-1.3-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{13}N_3$ = $\begin{matrix}H_2C —— C\cdot CH_3\\ | \quad\quad \parallel\\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot N(CH_3)\cdot N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC —— C\cdot CH_3\\ \parallel \quad\quad \parallel\\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 1.2.3-Trimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 190) unter vermindertem Druck (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* 43, 2114). — Nadeln (aus Ligroin). F: 95°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in heißem Wasser.

1.2.3-Trimethyl-pyrazolon-(5) $C_6H_{10}ON_2$ = $\begin{matrix}HC == C\cdot CH_3\\ | \quad\quad |\\ OC\cdot N(CH_3)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin) (*S. 20*). *B.* Beim Kochen von 1.3-Dimethyl-pyrazolon-(5) mit Dimethylsulfat (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* 43, 2109). — Öl. Geht an der Luft unter Aufnahme von $3H_2O$ in ein bei 40,5° schmelzendes Krystallpulver über. Kp: 310°. Leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Äther und Ligroin. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine rote, mit salpetriger Säure eine grüne Färbung.

1.2.3-Trimethyl-pyrazolon-(5)-imid $C_6H_{11}N_3$ = $\begin{matrix}HC == C\cdot CH_3\\ | \quad\quad |\\ HN{:}C\cdot N(CH_3)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-1.2.3-trimethyl-pyrazolium-

chlorid (S. 19) mit überschüssigem Ammoniak im Rohr auf 130° (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2115). — Gelbliches Öl. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther und Benzol. Zieht sehr rasch Kohlendioxyd an. — Salze $C_6H_{11}N_3 + HAc$ bezw. 5-Amino-1.2.3-trimethyl-pyrazoliumsalze $\begin{matrix} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot Ac \end{matrix}$. — $C_6H_{11}N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 258°. — $C_6H_{11}N_3 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. F: 184°. — $2C_6H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 210°.

1.2.3-Trimethyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{12}H_{15}N_3 = \begin{matrix} HC\text{═══}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\!:\!C\cdot N(CH_3)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-1.2.3-trimethyl-pyrazoliumchlorid oder -jodid mit 2 Mol Anilin auf 124° (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2112). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin, schwer in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Die alkoh. Lösung reagiert stark alkalisch und zieht rasch Kohlendioxyd an. — Beim Erhitzen des salzsauren Salzes unter vermindertem Druck entsteht 1.3-Dimethyl-pyrazolon-(5)-anil. Die freie Base gibt mit Methyljodid in siedendem Alkohol 5-Methylanilino-1.2.3-trimethyl-pyrazoliumjodid (Syst. No. 3712). — Salze $C_{12}H_{15}N_3 + HAc$ bezw. 5-Anilino-1.2.3-trimethyl-pyrazoliumsalze $\begin{matrix} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot Ac \end{matrix}$. — $C_{12}H_{15}N_3 + HCl + 2H_2O$. Nadeln. F: 238°. — $2C_{12}H_{15}N_3 + H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 171°. — Chloroplatinat. Goldgelbe Nadeln. F: 207°. — Pikrat $C_{12}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 129°. — Carbonat $C_{12}H_{15}N_3 + H_2CO_3$. Pulver. F: 102° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\text{———}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 20)*. Thermische Analyse der Systeme mit Brenzcatechin und Hydrochinon: REGENBOGEN, *C.* **1918** II, 624. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1234; *C.* **1923** III, 1080. — Gibt mit 3 Mol Quecksilberacetat in kaltem Methanol das Triacetat des 1-[2(oder 4)-Hydroxymercuri-phenyl]-3.4-bis-hydroxymercuri-4-methoxy-3-methyl-pyrazolidons-(5), mit 4 Mol Quecksilberacetat in siedendem Methanol das Tetraacetat des entsprechenden 1-[2.4-Bis-hydroxymercuri-phenyl]-derivats (Syst. No. 3793) (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* **47**, 2744). Liefert beim Behandeln mit Chloraceton und Natronlauge das nicht näher beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-4-acetonyl-pyrazolon-(5), das beim Methylieren 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-acetonyl-pyrazolon-(5) gibt (Höchster Farbw., D. R. P. 270487; *C.* **1914** I, 1040; *Frdl.* **11**, 970). Gibt mit 2-Phenyl-indandion-(1.3) oder mit 3-Benzal-phthalid in Gegenwart von Natriumacetat bei 130—135° 1-Phenyl-3-methyl-4-[3-oxo-2-phenyl-hydrindyliden-(1)]-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3601) (ROHDE, TENZER, *J. pr.* [2] **87**, 543, 544). Liefert mit Oxalsäurediäthylester bei Gegenwart von Kaliumäthylat in Äther 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4)-äthylester (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* **46**, 3399). Gibt mit Phenylisocyanat den Carbanilsäureester des 1-Phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazols (S. 99) (W., E., K., *B.* **46**, 3400). Gibt mit β-Naphthylamin und Benzaldehyd in warmer alkoholischer Lösung die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4671) und 4.4'-Benzal-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]; dieses entsteht auch bei der Einw. von Benzal-β-naphthylamin in wenig Benzol; daneben bildet sich eine in orangefarbenen Rhomboedern krystallisierende Verbindung, die beim Erwärmen mit Lösungsmitteln ebenfalls die Verbindung der obenstehenden Formel liefert (BETTI, *G.* **45** II, 77, 79).

$$\begin{matrix} & C_6H_5 & & \\ C_{10}H_7\cdot N & CH & C\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot HC & O & C \quad N \\ & & N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) gibt mit $^1/_2$ Mol Bernsteinsäureanhydrid bei 165° γ.γ-Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-Δ^2-pyrazolinyl-(4)]-γ-butyrolacton (Syst. No. 4698) (CHATTERJEE, DAS, *Am. Soc.* **41**, 709). Analog entsteht beim Verschmelzen mit $^1/_2$ Mol Phthalsäureanhydrid bei 180° 3.3-Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-Δ^2-pyrazolinyl-(4)]-phthalid (Syst. No. 4698) (SCHULTZ, ROHDE, *J. pr.* [2] **87**, 121; CH., D.), während man beim Verschmelzen mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid eine gelbe, bei 202—204° schmelzende Verbindung erhält, die beim Kochen mit Wasser in 3.3-Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-Δ^2-pyrazolinyl-(4)]-phthalid übergeht (SCH., R.). Kondensiert sich mit Isatin-α-anil in siedendem Xylol zu [Indol-(2)]-[1-phenyl-3-methyl-pyrazol-(4)]-indigo (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 71).

Verwendung von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) zur Herstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 219846; *C.* **1910** I, 1077; *Frdl.* **10**, 929; AGFA, D. R. P. 229242, 293358; *C.* **1911** I, 106; **1916** II, 437; *Frdl.* **10**, 795; **13**, 520; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron. D. R. P. 236595, 236596, 236856, 268790; *C.* **1911** II, 322; **1914** I, 436; *Frdl.* **10**, 936, 937;

11, 456; BAYER & Co., D. R. P. 247308; *C.* **1912** II, 75; *Frdl.* **10**, 883; KALLE & Co., D. R. P. 275157; *C.* **1914** II, 281; *Frdl.* **11**, 1198; Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 313371; *C.* **1919** IV, 619; *Frdl.* **13**, 507.

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_{10}ON_2 + C_6H_3O_6N_3$. Rubinrote Prismen (aus Alkohol). F: 92° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 797).

1-[2-Chlor-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_9ON_2Cl = \begin{array}{l} H_2C \text{———} C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. — Nicht beschrieben. — Gibt mit diazotierter 4-Chlor-anilin-sulfonsäure-(3) einen gelben Azofarbstoff (AGFA, D. R. P. 229641; *C.* **1911** I, 276; *Frdl.* **10**, 796).

1-[4-Chlor-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_9ON_2Cl = \begin{array}{l} H_2C \text{———} C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Chlor-phenylhydrazin und Acetessigester in 50%iger Essigsäure bei 100° (MICHAELIS, *A.* **385**, 93). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther.

1-[3-Nitro-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_9O_3N_3 = \begin{array}{l} H_2C \text{———} C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen (*S. 24*). Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 301599; *C.* **1918** I, 54; *Frdl.* **13**, 525.

1-[4-Nitro-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_9O_3N_3 = \begin{array}{l} H_2C \text{———} C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen (*S. 24*). Anwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: AGFA, D. R. P. 284695; *C.* **1915** II, 108; *Frdl.* **12**, 377.

1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{10}H_{10}ON_2 = \begin{array}{l} HC \text{===} C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (*S. 24*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1233; *C.* **1923** III, 1080.

1-[4-Brom-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{10}H_9ON_2Br = \begin{array}{l} HC \text{===} C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_4Br \end{array}$ bezw. desmotrope Form (*S. 25*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1239; *C.* **1923** III, 1080.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{10}H_9O_3N_3 = \begin{array}{l} HC \text{===} C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (*S. 25*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1240; *C.* **1923** III, 1080.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_{11}N_3 = \begin{array}{l} H_2C \text{———} C\cdot CH_3 \\ HN:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ (*S. 25*). Geht bei Einw. von Wasserstoffperoxyd in 50%iger Essigsäure in 1-Phenyl-4.5-azi-3-methyl-Δ^2-pyrazolin (Formel I, R = H, Syst. No. 3799) über (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 128). Bei längerem Einleiten von Chlor in die salzsaure Lösung bildet sich 1-Phenyl-4-chlor-4.5-azi-3-methyl-Δ^2-pyrazolin (Formel I, R = Cl) (M., SCH., *A.* **397**, 129). Liefert in siedendem

I. $N\langle\begin{array}{l} CR \text{———} C\cdot CH_3 \\ C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ II. $\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ [\ldots] \text{———} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot [N] \cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ III. $\begin{array}{l} \quad OH \\ [\ldots] \text{———} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot [N] \cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$

Eisessig mit Acetylaceton 2-Phenyl-5.4′.6′-trimethyl-[pyridino-2′.3′:3.4-pyrazol] (Formel II; Syst. No. 3806), mit Acetessigester 2-Phenyl-4′-oxy-5.6′-dimethyl-[pyridino-2′.3′: 3.4-pyrazol] (Formel III, Syst. No. 3832) (BÜLOW, *B.* **43**, 3403, 3405, 3408).

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil bezw. 1-Phenyl-5-anilino-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{15}N_3 = \begin{array}{l} H_2C \text{———} C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ (*S. 26*). *B.* Zur Bildung aus 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid und Anilin (MICHAELIS, GUNKEL, *B.* **34**, 724) vgl. noch M., *A.* **385**, 11. — F: 120°; Kp: 365—366° (M., *A.* **385**, 12). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung beim Erwärmen (M.). Liefert mit 6 Atomen Brom in Eisessig 1-[4-Brom-phenyl]-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5)-[4-brom-anil](?) (M., *A.* **385**, 23). Gibt mit Methyljodid im Rohr bei 100° jodwasserstoffsaures 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 198) (M.; vgl. M., HEPNER, *B.* **36**, 3273, 3276). — Salze: M.,

A. **385**, 12. — $C_{16}H_{15}N_3 + HCl$. Krystallpulver. F: ca. 118°. — $C_{16}H_{15}N_3 + HCl + 3H_2O$. Nadeln. F: 67°. Zerfällt bei 110° in die Komponenten. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{16}H_{15}N_3 + HI + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 110°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{16}H_{15}N_3 + H_2SO_4$. Nadeln. F: 153°. — $C_{16}H_{15}N_3 + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $2C_{16}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 5H_2O$. Gelbrote Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). F: 135°.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-[4-chlor-anil] bezw. 1-Phenyl-5-[4-chlor-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}N_3Cl$ =
H_2C——$C\cdot CH_3$
$C_6H_4Cl\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.
HC——$C\cdot CH_3$
$C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Analog der folgenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **385**, 23). — Nadeln. F: 139°.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-[4-brom-anil] bezw. 1-Phenyl-5-[4-brom-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}N_3Br$ =
H_2C——$C\cdot CH_3$
$C_6H_4Br\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.
HC——$C\cdot CH_3$
$C_6H_4Br\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid mit 4-Brom-anilin auf 200° (MICHAELIS, *A.* **385**, 23). Durch Destillation von salzsaurem 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-brom-anil] (S. 199) unter vermindertem Druck (M.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136°.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-[3-nitro-anil] bezw. 1-Phenyl-5-[3-nitro-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}O_2N_4$ =
H_2C——$C\cdot CH_3$
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.
HC——$C\cdot CH_3$
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Durch Destillation von salzsaurem oder jodwasserstoffsaurem 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-nitro-anil] (S. 199) unter vermindertem Druck (MICHAELIS, *A.* **385**, 21). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Löslich in heißen verdünnten Säuren, unlöslich in Natronlauge.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-[4-nitro-anil] bezw. 1-Phenyl-5-[4-nitro-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}O_2N_4$ =
H_2C——$C\cdot CH_3$
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.
HC——$C\cdot CH_3$
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (MICHAELIS, *A.* **385**, 7, 20). Bei der Destillation von salzsaurem oder jodwasserstoffsaurem 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-nitro-anil] (S. 199) unter vermindertem Druck (M., *A.* **385**, 21). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Löslich in heißen verdünnten Säuren und in heißer verd. Natronlauge; die Lösung in Natronlauge ist fuchsinrot.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-o-tolylimid bezw. 1-Phenyl-5-o-toluidino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{17}N_3$ =
H_2C——$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.
HC——$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Bei der Destillation von jodwasserstoffsaurem 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-o-tolylimid unter vermindertem Druck (MICHAELIS, *A.* **385**, 36). — Nadeln. F: 72°. Kp_{15}: 210—220°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-p-tolylimid bezw. 1-Phenyl-5-p-toluidino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{17}N_3$ =
H_2C——$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.
HC——$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ *(S. 26).* *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid mit p-Toluidin auf 200° (MICHAELIS, *A.* **385**, 36). Bei der Destillation von jodwasserstoffsaurem 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-p-tolylimid unter vermindertem Druck (M.). — Blättchen. F: 109°. Kp_{15}: 210—220°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

1 - Phenyl - 3 - methyl - pyrazolon - (5) - [2 (oder 3) - nitro - 4 - methyl - anil] bezw. 1-Phenyl - 5 - [2 (oder 3) - nitro - 4 - methyl - anilino] - 3 - methyl - pyrazol $C_{17}H_{16}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad H_2C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} \quad\quad\quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}.$$

B. Beim Eintragen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-p-tolylimid in konz. Salpetersäure bei —5° (MICHAELIS, *A.* **385**, 39). — Scharlachrote Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 97°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in heißer verdünnter Salzsäure; löst sich etwas in heißer verdünnter Natronlauge mit fuchsinroter Farbe. — Gibt mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung eine grüne Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 150°, die sich in alkal. Lösung in eine bei 172° schmelzende, gelbe Verbindung umwandelt (M., *A.* **385**, 40; vgl. *A.* **385**, 4).

1 - Phenyl - 3 - methyl - pyrazolon - (5) - formimid bezw. 1 - Phenyl - 5 - formamino - 3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}ON_3$ = $\begin{array}{l} \quad\quad\quad H_2C\text{———}C\cdot CH_3 \\ OHC\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw.

$\begin{array}{l} \quad\quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ OHC\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit konz. Ameisensäure auf dem Wasserbad (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 139). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien.

1 - Phenyl - 3 - methyl - pyrazolon - (5) - acetimid bezw. 1 - Phenyl - 5 - acetamino - 3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{13}ON_3$ = $\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad H_2C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw.

$\begin{array}{l} \quad\quad\quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ (*S. 27*). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in salzsaurer Lösung eine Verbindung $C_{36}H_{41}O_4N_7$(?) (gelbe Nadeln aus Benzol + Petroläther; F: 107°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser; löst sich in Alkalien beim Erwärmen) (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 140).

1 - Phenyl - 3 - methyl - pyrazolon - (5) - benzimid bezw. 1 - Phenyl - 5 - benzamino - 3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{15}ON_3$ = $\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad H_2C\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw.

$\begin{array}{l} \quad\quad\quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit Benzoylchlorid (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 141). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 113°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin. Löslich in Salzsäure und in verd. Alkalien.

1 - Phenyl - 3 - methyl-pyrazolon-(5)-aminoformylimid bezw. 1-Phenyl-5-ureido-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{12}ON_4$ = $\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad H_2C\text{———}C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw.

$\begin{array}{l} \quad\quad\quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus salzsaurem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid und Kaliumcyanat in Wasser (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 142). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anilinoformylimid bezw. 1-Phenyl-5-[ω-phenyl-ureido]-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}ON_4$ = $\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad H_2C\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw.

$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit Phenylisocyanat (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 143). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 205°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther.

1 - Phenyl - 3 - methyl - pyrazolon - (5) - anilinothioformylimid bezw. 1 - Phenyl - 5 - [ω - phenyl - thioureido] - 3 - methyl - pyrazol $C_{17}N_{16}N_4S$ =

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad H_2C\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}.$$

B. Durch Erwärmen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit Phenylsenföl (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 143). — Blättchen. F: 150°. Unlöslich in Petroläther.

N.N'-Bis-[1-phenyl-3-methyl-Δ^2-pyrazolinyliden-(5)]-thioharnstoff bezw. **N.N'-Bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(5)]-thioharnstoff** $C_{21}H_{20}N_6S$ = $CS\left[\begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot CH_3\\ -N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}\right]_2$ bezw. $CS\left[\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ -NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}\right]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 150° (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 144). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184°.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-[4-carboxy-anil] bezw. **1-Phenyl-5-[4-carboxy-anilino]-3-methyl-pyrazol** $C_{17}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot CH_3\\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-carbomethoxy-anil] unter vermindertem Druck, neben 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 171, 172). — Nadeln mit 1 H_2O (aus der alkal. Lösung mit Salzsäure gefällt). Schmilzt wasserhaltig bei 114°, wasserfrei bei 140—150° unter Bildung von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther sowie in verd. Salzsäure und in Alkalien. — Liefert mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung eine Isonitrosoverbindung $C_{17}H_{14}O_3N_4$(?) (gelber Niederschlag, löslich in Natronlauge mit dunkelroter Farbe) und eine Isonitroverbindung $C_{17}H_{14}O_4N_4 + H_2O$ (roter, krystallinischer Niederschlag; zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; löslich in Natronlauge mit rotgelber Farbe).

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-benzolsulfonylimid bezw. **1-Phenyl-5-benzolsulfamino-3-methyl-pyrazol** $C_{16}H_{15}O_2N_3S$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot SO_2\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit Benzolsulfochlorid (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 142). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 170°.

1-[4-Chlor-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil bezw. **1-[4-Chlor-phenyl]-5-anilino-3-methyl-pyrazol** $C_{16}H_{14}N_3Cl$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N:C\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot N\end{array}$. *B.* Analog der folgenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **385**, 22). — F: 94°.

1-[4-Brom-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil bezw. **1-[4-Brom-phenyl]-5-anilino-3-methyl-pyrazol** $C_{16}H_{14}N_3Br$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N:C\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N\end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid mit Anilin auf 200° (MICHAELIS, *A.* **385**, 22). Bei der Destillation von salzsaurem 1-[4-Brom-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil unter vermindertem Druck (M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-[3-Nitro-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil bezw. **1-[3-Nitro-phenyl]-5-anilino-3-methyl-pyrazol** $C_{16}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N:C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem 1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil auf 200° (MICHAELIS, *A.* **378**, 319). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123°.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Antipyrin $C_{11}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II *(S. 27)*.

I. $\begin{array}{l}HC\text{===}C\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ II. $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ C<\overset{O}{N(C_6H_5)}>N\cdot CH_3\end{array}$

Physikalische Eigenschaften.

F: 112,8° (GRINAKOWSKI, Ж. **45**, 1237; *C.* **1913** II, 2077). Krystallisationsgeschwindigkeit der unterkühlten Schmelze: GR. $D_4^{82,4}$ (unterkühlt): 1,1184; $D_4^{112,8}$: 1,0879; $D_4^{125,8}$: 1,0747 (GR.). Oberflächenspannung bei 82,4° (unterkühlt): 38,33, bei 120°: 35,10, bei 140°: 33,54 dyn/cm (GR.). — Über das Rotieren von Antipyrin auf Wasser vgl. GEPPERT, *C.* **1919** I, 684. Bei 20—25° lösen 100 g Pyridin 30 g, 100 g 50%iges wäßriges Pyridin 79 g Antipyrin

(DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400). Einfluß von Antipyrin auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des Wassers: WALTON, BRANN, *Am. Soc.* **38**, 320. Einfluß von Thioharnstoff, Methylthioharnstoff, Allylthioharnstoff und Kaffein auf das kryoskopische Verhalten von Antipyrin in Wasser und von Allylthioharnstoff auf das kryoskopische Verhalten von Antipyrin in Acetophenon: BARGELLINI, *G.* **49** I, 183, 185, 188, 190, 193. Thermische Analyse der binären Systeme mit 2-Nitro-phenol (Eutektikum bei 13° und 46,9 Gew.-% Antipyrin), mit 3-Nitro-phenol und 2.4-Dinitro-phenol: KREMANN, HAAS, *M.* **40**, 175, 177, 179; mit α-Naphthol (unbeständige Additionsverbindung mit ½ Mol α-Naphthol): K., H., *M.* **40**, 172. Mit β-Naphthol bildet Antipyrin nach QUERCIGH, CAVAGNARI (*C.* **1913** I, 560) ein Eutektikum (17,5°, 61,5 Gew.-% Antipyrin), nach K., H. (*M.* **40**, 158, 166, 170) eine Additionsverbindung (s. S. 196). Thermische Analyse des Systems mit Pyrogallol: K., H., *M.* **40**, 183; des Systems mit Salol (Eutektikum bei 31,5° und 11—11,5 Gew.-% Antipyrin bezw. bei 29,4° und 17 Gew.-% Antipyrin): QU., CA.; BELLUCCI, *R. A. L.* [5] **21** II, 613; *G.* **43** I, 524; des Systems mit Acetanilid (Eutektikum bei 45° und 45 Mol.-% Antipyrin): COMANDUCCI, *Boll. chim. farm.* **51**, 743; *C.* **1913** I, 837; II, 535; vgl. ZAMPOLLI, *C.* **1913** I, 837; II, 984. Thermische Analyse der Systeme mit Phenol, 4-Nitro-phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Chloralhydrat und Salicylsäure s. S. **196**, **197** bei den Salzen und additionellen Verbindungen; vgl. a. REGENBOGEN, *C.* **1918** II, 624. Geschwindigkeit der Diffusion von Antipyrin in Methanol: THOVERT, *C. r.* **150**, 270; in Methanol und Wasser: TH., *Ann. Physique* [9] **2**, 419. LUDWIG-SORETsches Diffusions-Phänomen in wäßr. Antipyrin-Lösungen: WEREIDE, *Ann. Physique* [9] **2**, 62. Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, *M.* **30**, 808. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1235; *C.* **1923** III, 1080.

Chemisches und physiologisches Verhalten.

Antipyrin gibt beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad 1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) (MICHAELIS, *A.* **378**, 333). Liefert in kaltem Chloroform mit Schwefeldichlorid SCl_2 oder mit Thionylchlorid Diantipyrylsulfid, mit Schwefelchlorür S_2Cl_2 Diantipyryldisulfid (v. KONEK, *Math. termész. Értesitö [math.-naturwiss. Anz. Akad. Budapest]* **25** [1907], 368, 377, 383). Gibt mit Selendioxyd in kalter konzentrierter Schwefelsäure Diantipyrylselenid (Höchster Farbw., D.R.P. 299510; *C.* **1917** II, 509; *Frdl.* **13**, 940), mit Selendichlorid Se_2Cl_2 in Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte Diantipyryldiselenid (v. KONEK, SCHLEIFER, *B.* **51**, 844), mit Selentetrachlorid in kaltem Chloroform Diantipyrylselendichlorid (v. K., SCH., *B.* **51**, 850). Liefert mit 4 Mol Quecksilberacetat in siedendem Methanol das Tetraacetat des 1-[2.4-Bis-hydroxymercuri-phenyl]-3.4-bis-hydroxymercuri-4-methoxy-2.3-dimethyl-pyrazolidons-(5) (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* **47**, 2739). Antipyrin gibt mit Formaldehyd und Ammoniumchlorid in Wasser oder mit Hexamethylentetramin in verd. Salzsäure das Hydrochlorid der Verbindung $C_{36}H_{39}O_3N_7$ (S. 197) (MANNICH, KRÖSCHE, *Ar.* **250**, 653). Gibt in wäßr. Lösung mit Formaldehyd und Methylaminhydrochlorid Methyl-bis-antipyrylmethyl-amin, mit Formaldehyd und Dimethylaminhydrochlorid 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-dimethylaminomethyl-pyrazolon-(5); reagiert analog mit anderen primären und sekundären Aminen (MA., KATHER, *Ar.* **257**, 23, 24). Liefert mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-acetyl-pyrazolon-(5) (Höchster Farbw., D.R.P. 270487; *C.* **1914** I, 1040; *Frdl.* **11**, 970). Addition von Benzolsulfonylchlorid in wasserfreiem Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2452.

Giftwirkung auf Pflanzen: BOKORNY, *Bio. Z.* **36**, 97. Zur physiologischen Wirkung des Antipyrins vgl. noch WEBER, *C.* **1910** I, 2027; CERVELLO, *Ar. Pth.* **62**, 357; **64**, 403; BREINL, *Ar. Pth.* **65**, 310.

Analytisches.

Beim Erwärmen von Antipyrin mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd entsteht eine dunkelgelbe Lösung, die auf Zusatz von etwas Wasser eine rote Färbung annimmt (MAYRHOFER, *C.* **1918** I, 1196). Mikrochemischer Nachweis: PUTT, *C.* **1912** II, 1948; TUNMANN, *C.* **1917** II, 499. — Zur quantitativen Bestimmung durch Überführung in 4-Jod-antipyrin bezw. durch jodometrische Titration vgl. ASTRE, *C.* **1912** II, 1583; EMERY, PALKIN, *C.* **1915** I, 576; *Am. Soc.* **38**, 2176; BOUGAULT, *C.* **1917** II, 195. Bestimmung von Antipyrin neben Acetanilid, Phenacetin und Sulfonal: E., P., *C.* **1915** I, 576; neben Kaffein: E., P., *C.* **1915** II, 367. — Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 527.

Salze und additionelle Verbindungen des Antipyrins.

(Salze $C_{11}H_{12}ON_2$ + HAc bezw. 1-Phenyl-5-oxy-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze

$$\begin{array}{c} HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ HO\cdot \overset{\Vert}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\Vert}{N}(CH_3)\cdot Ac \end{array}$$
).

$2C_{11}H_{12}ON_2 + HI + 2I$. Rubinrote Nadeln. F: 96—97° (EMERY, PALKIN, *Am. Soc.* **38**, 2177). — $3C_{11}H_{12}ON_2 + 2HI + 4I$. Stahlblaue Prismen. F: 79—80° (E., PAL., *Am. Soc.*

38, 2175). D: 1,91. Sehr leicht löslich in Aceton, schwerer in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser. — $2C_{11}H_{12}ON_2 + CuCl_2$ *(S. 30)*. Braune Nadeln. F: 160—161° (PFEIFFER, WITTKA, *B.* 48, 1309). Magnetische Susceptibilität: LIFSCHITZ, ROSENBOHM, *Z. El. Ch.* 21, 500. Sehr leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe (PF., W.). — $3C_{11}H_{12}ON_2 + CaCl_2 +$ 9(?)H_2O. Nadeln (PF., W., *B.* 48, 1308). — $3C_{11}H_{12}ON_2 + 2CaCl_2 + 12H_2O$. Nadeln (PF., W., *B.* 48, 1309). — $2C_{11}H_{12}ON_2 + Hg(OH)_2$ *(S. 30)*. *B.* Aus Antipyrin und Quecksilberchlorür in Gegenwart einer zur Bindung des Chlors ausreichenden Menge Alkali (PADERI, *C.* 1919 III, 226). — $2C_{11}H_{12}ON_2 + HgCl_2 + Hg(OH)_2$. *B.* Aus Antipyrin und Quecksilberchlorür in Gegenwart einer zur Bindung des Chlors nicht ausreichenden Alkalimenge (PAD.). Nadeln. F: 92°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in ca. 200 Tln. kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther. — Verbindungen mit Nitraten der seltenen Erden: KOLB, *Z. anorg. Ch.* 83, 143. — Verbindung mit Yttriumnitrat. Tafeln. F: 176—177°; verpufft oberhalb des Schmelzpunkts. Löslich in Wasser. — $3C_{11}H_{12}ON_2 + La(NO_3)_3$. Gelbliche Krystalldrusen. F: 161—162°; verpufft oberhalb des Schmelzpunkts. — $3C_{11}H_{12}ON_2 + Ce(NO_3)_3$. Blättchen. F: 165°; verpufft oberhalb des Schmelzpunkts. — $3C_{11}H_{12}ON_2 + Sm(NO_3)_3$. Gelbliche Prismen. F: 177—178°; verpufft oberhalb des Schmelzpunkts. — $4C_{11}H_{12}ON_2 + Er(NO_3)_3$. Rosa Tafeln (aus Alkohol). F: 175—176°; verpufft oberhalb des Schmelzpunkts. Löslich in Wasser. — $6C_{11}H_{12}ON_2 + Zr(NO_3)_4$. Tafeln (aus Alkohol). Erweicht bei 198—199°, schmilzt bei 217—218° und verpufft bei weiterem Erhitzen. — $5C_{11}H_{12}ON_2 + 2Th(NO_3)_4$. Krystalle. F: 168—169°; verpufft oberhalb des Schmelzpunkts. Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — $3C_{11}H_{12}ON_2 + 3HCl + SnCl_4$. *B.* Aus Antipyrin und Zinntetrachlorid in salzsaurer Lösung (ASTRE, VIDAL, *Bl.* [4] 9, 312). Mikroskopische Krystalle. Erweicht beim Erhitzen. — $4C_{11}H_{12}ON_2 + 4HCl + SnCl_4$. *B.* Aus Antipyrin und Zinn oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (A., V., *Bl.* [4] 9, 309, 310). Tafeln. Erweicht bei 80°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure, in konz. Salpetersäure unter Gelbfärbung. Farb- und Fällungsreaktionen: A., V. — $4C_{11}H_{12}ON_2 + H_4SiO_4 + 12WO_3 + 7H_2O$. Niederschlag (JAVILLIER, *C.* 1912 II, 36). Schmilzt unter der Mutterlauge beim Erwärmen. Gibt bei 120° $3^1/_2H_2O$ ab. — $9C_{11}H_{12}ON_2 + FeCl_3 + 9HCl$. *B.* Aus Antipyrin und Ferrochlorid in salzsaurer Lösung (ASTRE, VIDAL, *Bl.* [4] 9, 837). Grünlichgelbe Krystalle. F: ca. 121—122°. Sehr leicht löslich in Wasser mit johannisbeerroter Farbe, die beim Eindampfen, bei Zusatz von konz. Säuren oder beim Neutralisieren in Grünlichgelb übergeht; löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Benzol. — $3C_{11}H_{12}ON_2 + 2FeCl_3$, Ferripyrin *(S. 31)*. Quantitative Bestimmung: ASTRUC, BOUISSON, *C.* 1910 I, 2141. — $3C_{11}H_{12}ON_2 + FeBr_3$. Rotbraune Krystalle (aus Aceton). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (CALZOLARI, *Boll. chim. farm.* 50, 767; *C.* 1912 I, 262). Unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser, sehr leicht in Methanol und Aceton. — $3C_{11}H_{12}ON_2 + Fe(SCN)_3$ *(S. 31)*. Rote Krystalle. Leicht löslich in Aceton und Methanol, schwerer in Bromoform und Nitrobenzol, unlöslich in Wasser (BARBIERI, PAMPANINI, *R. A. L.* [5] 19 II, 594).

Verbindung mit Phenol $C_{11}H_{12}ON_2 + C_6H_6O$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 55,5° (KREMANN, HAAS, *M.* 40, 157, 166, 169). Bildet ein Eutektikum mit Antipyrin (F: 52,5°). — Verbindungen mit 4-Nitro-phenol (durch thermische Analyse nachgewiesen): $2C_{11}H_{12}ON_2 + C_6H_5O_3N$. F: ca. 80° unter Zerfall in die Komponenten (K., H., *M.* 40, 159, 173, 176). Bildet ein Eutektikum (F: ca. 79°) mit der folgenden Verbindung. — $C_{11}H_{12}ON_2 + C_6H_5O_3N$. F: 99,5° (K., H.). Bildet ein Eutektikum (F: 78,5°) mit der folgenden Verbindung. — $C_{11}H_{12}ON_2 + 2C_6H_5O_3N$. F: 79° (K., H.). Bildet ein Eutektikum (F: 67°) mit 4-Nitro-phenol. — Verbindung mit β-Naphthol $C_{11}H_{12}ON_2 + C_{10}H_8O$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 79,5° (K., H., *M.* 40, 158, 166, 170). Bildet Eutektika (F: 72° bezw. 67,5°) mit Antipyrin und mit einer nicht näher definierten, naphtholreicheren Verbindung. — Verbindungen mit Brenzcatechin (durch thermische Analyse nachgewiesen): $2C_{11}H_{12}ON_2 + C_6H_6O_2$ *(vgl. S. 31)*. F: 65,5° (K., H., *M.* 40, 162, 180, 184). Bildet Eutektika mit Antipyrin (F: 65,2°) und mit der folgenden Verbindung (F: 57°). — $C_{11}H_{12}ON_2 + C_6H_6O_2$. F: 58,8° (K., H.). Bildet ein Eutektikum (F: 57°) mit der folgenden Verbindung. — $C_{11}H_{12}ON_2 + 2C_6H_6O_2$. F: 73,6° (K., H.). Bildet ein Eutektikum mit Brenzcatechin (F: 57°). — Verbindung mit Resorcin $C_{11}H_{12}ON_2 + C_6H_6O_2$ *(S. 31)*. F: 104° (QUERCIGH, CAVAGNARI, *C.* 1913 I, 560), 100,5° (K., H., *M.* 40, 164, 182, 187). Bildet Eutektika mit Antipyrin und mit Resorcin (QU., C.; K., H.). — Styphnat $C_{11}H_{12}ON_2 + C_6H_3O_8N_3$. Gelbe Plättchen (aus Alkohol). F: 204° (AGOSTINELLI, *G.* 43 I, 126). — Verbindungen mit Hydrochinon (durch thermische Analyse nachgewiesen): $2C_{11}H_{12}ON_2 + C_6H_6O_2$ *(S. 31)*. F: ca. 129° (K., H., *M.* 40, 164, 181, 186). Bildet Eutektika mit Antipyrin (F: 101°) und mit der folgenden Verbindung (F: 118°). — $2C_{11}H_{12}ON_2 + 3C_6H_6O_2$. F: ca. 129° (K., H.). Bildet ein Eutektikum mit Hydrochinon (F: 116,5°). — Verbindungen mit Chloralhydrat: $C_{11}H_{12}ON_2 + C_2H_3O_2Cl_3$, Hypnal *(S. 31)*. F: 62,3° (TSAKALOTOS, *Bl.* [4] 13, 281). Bildet Eutektika

mit Antipyrin und mit der folgenden Verbindung. — $C_{11}H_{12}ON_2 + 2C_2H_3O_2Cl_3$ *(S. 31)*. F: 61,8° (Ts.).

Salz der Trichloressigsäure. Krystalle (aus Äther). F: 75° (Stollé, *C.* **1911** I, 12). Unbeständig. — Verbindung mit Benzoylchlorid $C_{11}H_{12}ON_2 + C_7H_5OCl$. Nadeln. F: 138° (Dehn, Ball, *Am. Soc.* **36**, 2101). — Salz der α-Oxy-isobuttersäure $C_{11}H_{12}ON_2 + C_4H_8O_3$. Nadeln oder Prismen. F: 71—72,5° (J. D. Riedel, D.R.P. 218478; *C.* **1910** I, 781; *Frdl.* **9**, 964). Löst sich bei 20° in 0,53 Tln. Wasser, in 0,68 Tln. absol. Alkohol und in 5,5 Tln. Benzol; leicht löslich in Methanol, Aceton und Chloroform, schwer in Ligroin. — Salz der Methyläthylglykolsäure $C_{11}H_{12}ON_2 + C_5H_{10}O_3$, Astrolin *(S. 32)*. Vgl. dazu R., D.R.P. 218478. — Salz der α-Oxy-isovaleriansäure $C_{11}H_{12}ON_2 + C_5H_{10}O_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 62—63° (R., D.R.P. 218478). Sehr leicht löslich in Wasser. — Salz der Diäthylglykolsäure $C_{11}H_{12}ON_2 + C_6H_{12}O_3$. Prismen (aus Wasser), Tafeln (aus Benzol). F: 77,5—78,5° (R., D.R.P. 218478). Löst sich bei 18° in 7,7 Tln. Wasser und in 2,4 Tln. Benzol, leicht löslich in Methanol, Chloroform und Aceton. — Salz der α-Oxy-α-methyl-isovaleriansäure $C_{11}H_{12}ON_2 + C_6H_{12}O_3$. Prismen. F: 78,5—79,5° (R., D.R.P. 218478). Löslich in 6 Tln. kaltem Wasser. — Salicylat $C_{11}H_{12}ON_2 + C_7H_6O_3$, Salipyrin *(S. 32)*. F: 89° (Kremann, Haas, *M.* **40**, 165, 168). Löst sich bei 15° in Wasser zu 0,4%, wesentlich reichlicher in wäßr. Lösungen von Natriumsalicylat, Natriumbenzoat und isoamylschwefelsaurem Natrium (Neuberg, *Bio. Z.* **76**, 175). Einfluß von Benzophenon und von Bromnitrobenzol auf die Krystallisationsgeschwindigkeit: Padoa, Mervini, *G.* **41** I, 198. Salipyrin bildet Eutektika mit Antipyrin (F: 74°) und mit Salicylsäure (F: 73,5°) (K., H.). Mikrochemischer Nachweis: Tunmann, *C.* **1917** II, 500. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 528. — Verbindung mit Magnesiumsalicylat $2C_{11}H_{12}ON_2 + Mg(C_7H_5O_3)_2$ *(vgl. S. 32)*. Krystalle. F: 138° (Zers.) (Finnemore, Colverd, *C.* **1913** II, 170). 100 Tle. Wasser lösen bei 19,5° 3,1 Tle., bei 27° 3,4 Tle.; die wäßr. Lösung fluoresciert bläulich. — Salz der 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure (Chlor-m-kresotinsäure) $C_{11}H_{12}ON_2 + C_8H_7O_3Cl$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 128° (von Walther, Zipper, *J. pr.* [2] **91**, 387). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther, Ligroin und kaltem Wasser. — Verbindung mit o-Toluolsulfamid $C_{11}H_{12}ON_2 + C_7H_9O_2NS$. Prismen (aus Aceton + Äther). F: 102° (Voswinkel, D.R.P. 229814; *C.* **1911** I, 360; *Frdl.* **10**, 1143). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. — Verbindung mit p-Toluolsulfamid $C_{11}H_{12}ON_2 + C_7H_9O_2NS$. Prismen (aus Toluol). F: 95° (V., D.R.P. 229814). 100 Tle. kaltes Wasser lösen ca. 2,2 Tle.; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird durch siedendes Wasser in die Komponenten gespalten. — Salz der Methylarsonsäure (Methylarsinsäure) $2C_{11}H_{12}ON_2 + CH_5O_3As + 4H_2O$. Krystalle (Barthe, *C.* **1916** I, 845). Monoklin (Duffour). 100 Tle. Wasser von 20° lösen 28,5 Tle.; löslich in Alkohol. Färbt sich am Licht und an der Luft allmählich rötlich.

Umwandlungsprodukt von unbekannter Konstitution aus Antipyrin.

Verbindung $C_{36}H_{39}O_3N_7 = N[-CH_2(C_{11}H_{11}ON_2)]_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Antipyrin und Hexamethylentetramin in verd. Salzsäure oder aus Antipyrin, Formaldehyd und Ammoniumchlorid in Wasser (Mannich, Krösche, *Ar.* **250**, 653, 654). — Krystalle (aus Methanol). F: 259—260°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Essigester, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Salzsäure 4.4′-Methylen-di-antipyrin und Formaldehyd. Liefert beim Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung unter wiederholter Sättigung mit Schwefeldioxyd Antipyrin. — $C_{36}H_{39}O_3N_7 + HCl + 6H_2O$. Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt lufttrocken bei 178°, wasserfrei bei 206°. Das wasserfreie Salz ist leicht löslich in kaltem Alkohol, das wasserhaltige Salz ist leicht löslich in Methanol und heißem Alkohol, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Essigester, Toluol und Wasser.

1-[2-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz 2-Nitro-antipyrin $C_{11}H_{11}O_3N_3 =$ $\begin{matrix} HC = C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Durch Einw. von Silberoxyd auf 1-[2-Nitro-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid in heißem Wasser (Michaelis, *A.* **378**, 320). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 188°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt mit Kaliumnitrit in Eisessig eine intensive Grünfärbung. — Salze $C_{11}H_{11}O_3N_3 + HAc$ bezw. 1-[2-Nitro-phenyl]-5-oxy-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze $\begin{matrix} HC — C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot Ac \end{matrix}$. — $C_{11}H_{11}O_3N_3 + HCl$. Nadeln. F: 201°. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — $2C_{11}H_{11}O_3N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen (aus konz. Salzsäure). Schmilzt bei 133° im Krystallwasser, erstarrt wieder und zersetzt sich oberhalb 300°, ohne nochmals zu schmelzen.

1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz 3-Nitro-antipyrin $C_{11}H_{11}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Durch Einw. von Silberoxyd auf 1-[3-Nitro-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid in heißem Wasser (MICHAELIS, *A.* **378**, 300). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther. — Gibt in Eisessig mit 2 Atomen Brom 1-[3-Nitro-phenyl]-4-brom-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), mit überschüssigem Brom ein unbeständiges Perbromid. — Salze $C_{11}H_{11}O_3N_3$ + HAc bezw. 1-[3-Nitro-phenyl]-5-oxy-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze $\begin{array}{l}HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3\\ HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot Ac\end{array}$. — $C_{11}H_{11}O_3N_3$ + HCl. Nadeln. F: 188°. Gibt sehr leicht Salzsäure ab. — $C_{11}H_{11}O_3N_3$ + HI. Gelbe Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 171°. — Nitrat. Krystalle. F: 143°. Unbeständig. — $2C_{11}H_{11}O_3N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 140°. — Pikrat $C_{11}H_{11}O_3N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 165°.

1-[4-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz 4-Nitro-antipyrin $C_{11}H_{11}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Durch Behandlung von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Soda-Lösung oder besser mit Silberoxyd in heißem Wasser (MICHAELIS, *A.* **378**, 330). — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 132°. — Salze $C_{11}H_{11}O_3N_3$ + HAc bezw. 1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxy-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze $\begin{array}{l}HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3\\ HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot Ac\end{array}$. — $C_{11}H_{11}O_3N_3$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 191,5°. Löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{11}H_{11}O_3N_3$ + HI. Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 163° (Zers.). Löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_{11}H_{11}O_3N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rote Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen. — Pikrat $C_{11}H_{11}O_3N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 101°.

1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrazolon-(3), „3-Antipyrin" $C_{11}H_{12}ON_2$ = $\begin{array}{l}HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3\\ OC\cdot N(CH_3)\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3\\ C{<}O{>}N(CH_3)\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$ *(S. 34).* Gibt mit Dimethylamin-hydrochlorid und Formaldehyd in Wasser 1-Phenyl-2.5-dimethyl-4-dimethylaminomethyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3774) (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 32).

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid, Iminopyrin $C_{11}H_{13}N_3$ = $\begin{array}{l}HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3\\ HN{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3\\ C{<}^{NH}_{N(C_6H_5)}{>}N\cdot CH_3\end{array}$ *(S. 34).* Physiologische Wirkung: KOBERT, *Z. exp. Path. Ther.* **9**, 624; *C.* **1912** I, 508.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil, Anilopyrin $C_{17}H_{17}N_3$ = $\begin{array}{l}HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin) *(S. 35).* *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil und Methyljodid im Rohr bei 100° (MICHAELIS, *A.* **385**, 14). — Physiologische Wirkung: KOBERT, *Z. exp. Path. Ther.* **9**, 624; *C.* **1912** I, 508.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-chlor-anil] $C_{17}H_{16}N_3Cl$ = $\begin{array}{l}HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3\\ C_6H_4Cl\cdot N{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid oder -jodid mit 2 Mol 4-Chlor-anilin auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **385**, 87). — Gelbliche Prismen (aus Ligroin). F: 78°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Salze $C_{17}H_{16}N_3Cl$ + HAc bezw. 1-Phenyl-5-[4-chlor-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze $\begin{array}{l}HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3\\ C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot Ac\end{array}$. — $C_{17}H_{16}N_3Cl$ + HCl. Sehr hygroskopisches Pulver. — $C_{17}H_{16}N_3Cl$ + HI. Krystalle (aus Wasser). F: 180°. — $2C_{17}H_{16}N_3Cl + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Dunkelrote Prismen (aus alkoh. Salzsäure). Schmilzt bei 89° im Krystallwasser. — Pikrat $C_{17}H_{16}N_3Cl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 147°.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3.4-dichlor-anil] $C_{17}H_{15}N_3Cl_2$ =
$HC{=\!=}C\cdot CH_3$
$C_6H_3Cl_2\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid mit 2 Mol 3.4-Dichlor-anilin (MICHAELIS, *A.* **385**, 89). — Gelbes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. Reagiert stark alkalisch. — Pikrat $C_{17}H_{15}N_3Cl_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser und in Äther.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-brom-anil] $C_{17}H_{16}N_3Br$ =
$HC{=\!=}C\cdot CH_3$
$C_6H_4Br\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid mit 2 Mol 3-Brom-anilin auf 125—130° (MICHAELIS, *A.* **385**, 90). — Hellgelbes Öl. Reagiert stark alkalisch. — Salze $C_{17}H_{16}N_3Br$ + HAc bezw. 1-Phenyl-5-[3-brom-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze
$HC{-\!-}C\cdot CH_3$
$C_6H_4Br\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot Ac$. — $C_{17}H_{16}N_3Br$ + HI. Nadeln (aus Wasser). F: 205°. — $2C_{17}H_{16}N_3Br + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen (aus alkoh. Salzsäure). F: 211°. — Pikrat $C_{17}H_{16}N_3Br + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 190°.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-brom-anil] $C_{17}H_{16}N_3Br$ =
$HC{=\!=}C\cdot CH_3$
$C_6H_4Br\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid und 2 Mol 4-Brom-anilin auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **385**, 90). — Krystalle. F: 81°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung reagiert stark alkalisch. — Salze $C_{17}H_{16}N_3Br$ + HAc bezw. 1-Phenyl-5-[4-brom-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze
$HC{-\!-}C\cdot CH_3$
$C_6H_4Br\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot Ac$. — $C_{17}H_{16}N_3Br$ + HI. Nadeln (aus Wasser). F: 206°. — $2C_{17}H_{16}N_3Br + 2HCl + PtCl_4 + 5H_2O$. Gelbrote Prismen (aus alkoh. Salzsäure). F: 115°. — Pikrat $C_{17}H_{16}N_3Br + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 159°.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-nitro-anil] $C_{17}H_{16}O_2N_4$ =
$HC{=\!=}C\cdot CH_3$
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid und 2 Mol 3-Nitro-anilin bei 130—135° (MICHAELIS, *A.* **385**, 62). — Dunkelrote Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 114°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther und in siedendem Wasser. — Salze $C_{17}H_{16}O_2N_4$ + HAc bezw. 1-Phenyl-5-[3-nitro-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze
$HC{-\!-}C\cdot CH_3$
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot Ac$. — $C_{17}H_{16}O_2N_4$ + HI. Gelbliche Krystalle. F: 164°. — $2C_{17}H_{16}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4 + 3^1/_2H_2O$. Rote Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 204° (Zers.).

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-nitro-anil] $C_{17}H_{16}O_2N_4$ =
$HC{=\!=}C\cdot CH_3$
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid und 2 Mol 4-Nitro-anilin bei 145° (MICHAELIS, *A.* **385**, 65). — Tiefrote, grünlich schillernde Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 129°. — Salze $C_{17}H_{16}O_2N_4$ + HAc bezw. 1-Phenyl-5-[4-nitro-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze
$HC{-\!-}C\cdot CH_3$
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot Ac$. — $C_{17}H_{16}O_2N_4$ + HI. Gelbe Nadeln. F: 198° (Zers.). — $2C_{17}H_{16}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). Wird bei 215° farblos; F: 217°.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-o-tolylimid $C_{18}H_{19}N_3$ =
$HC{=\!=}C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid oder -jodid und 2 Mol o-Toluidin bei 125° (MICHAELIS, *A.* **385**, 98). — Schuppen. F: 69°. Reagiert in Lösung stark alkalisch. — $C_{18}H_{19}N_3$ + HI bezw.
$HC{-\!-}C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot I$. Blättchen (aus Wasser). F: 157°. Wird an der Luft leicht rötlich.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-p-tolylimid $C_{18}H_{19}N_3$ =

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$$

bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **385**, 98). — Blättchen. F: 106°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. — Salze $C_{18}H_{19}N_3$ + HAc bezw. 1-Phenyl-5-p-toluidino-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot Ac \end{array}$$

. — $C_{18}H_{19}N_3$ + HCl. Sehr hygroskopisches Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 207°. — $C_{18}H_{19}N_3$ + HI. Prismen (aus Wasser). F: 166°. — $2C_{18}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Rotgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 138°. — Pikrat $C_{18}H_{19}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 144°.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-nitro-4-methyl-anil] $C_{18}H_{18}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$$

bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid und 2 Mol 2-Nitro-4-amino-toluol bei 130° (MICHAELIS, *A.* **385**, 66). — Rote Krystalle. F: 100°. — Salze $C_{18}H_{18}O_2N_4$ + HAc bezw. 1-Phenyl-5-[3-nitro-4-methyl-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot Ac \end{array}$$

. — $2C_{18}H_{18}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Nadeln. F: 131°. — Pikrat $C_{18}H_{18}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 145°.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-carboxy-anil] bezw. **Betain des 1-Phenyl-5-[4-carboxy-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyds** $C_{18}H_{17}O_2N_3$ =

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3 \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ \bar{O}\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N^+\cdot CH_3 \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Verseifung des Methylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 169). — Nadeln mit $5H_2O$ (aus Wasser). F: 99—100°. Die wasserfreie Verbindung ist gelb, schmilzt unscharf bei 150° und wird an der Luft unter Aufnahme von Krystallwasser wieder farblos. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther. — Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad jodwasserstoffsaures 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-carbomethoxy-anil]. — Salze $C_{18}H_{17}O_2N_3$ + HAc bezw. 1-Phenyl-5-[4-carboxy-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot Ac \end{array}$$

. — $C_{18}H_{17}O_2N_3$ + HCl. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{17}O_2N_3$ + HI. Nadeln. F: 236°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser mit saurer Reaktion. — $2C_{18}H_{17}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 217°. Löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-carbomethoxy-anil] $C_{19}H_{19}O_2N_3$ =

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$$

bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid mit 3 Mol 4-Amino-benzoesäure-methylester auf 130° (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 165). Das Hydrojodid entsteht aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-carboxy-anil] und Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad (M., T., *A.* **397**, 171). — Grüngelbe Prismen (aus Alkohol). F: 155°. Löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Das salzsaure Salz gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-[4-carboxy-anil] und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil. — Salze $C_{19}H_{19}O_2N_3$ + HAc bezw. 1-Phenyl-5-[4-carbomethoxy-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot Ac \end{array}$$

. — $C_{19}H_{19}O_2N_3$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol). F: 142°. Löslich in Alkohol, Wasser und warmem Chloroform. — $C_{19}H_{19}O_2N_3$ + HI. Nadeln (aus Wasser). F: 212° (Zers.). — $2C_{19}H_{19}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 200°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-carbäthoxy-anil] $C_{20}H_{21}O_2N_3$ =

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad HC{=\!=\!=}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$$

bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid mit 3 Mol 4-Amino-benzoesäure-äthylester auf 130° (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 177, 178). — Gelbgrün fluorescierende

Krystalle (aus Ligroin). F: 76°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin mit gelbgrüner Fluorescenz. — $C_{20}H_{21}O_2N_3 + HI + H_2O$ bezw. $\begin{array}{c} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot I \end{array}$ + H_2O. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 110—111°.

1 - Phenyl - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5) - [3 - amino - anil] $C_{17}H_{18}N_4$ = $\begin{array}{c} HC\text{===}C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{N}\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Kochen der Acetylverbindung (s. u.) mit konz. Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **385**, 69). Entsteht in unreiner Form bei der Reduktion von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-nitro-anil] mit Zinn und Salzsäure (M., *A.* **385**, 68). — Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt unscharf bei 45—50°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol, schwerer in Ligroin und Wasser. Reagiert in wäßr. Lösung stark alkalisch. — Gibt beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 130° 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-benzamino-anil], beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Benzol 1-Phenyl-5-[(4-amino-phenyl)-benzoyl-amino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (Syst. No. 3712). Einw. von Schwefelkohlenstoff: M., *A.* **385**, 73. — Salze $C_{17}H_{18}N_4 + 2HAc$ bezw. $\begin{array}{c} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot Ac \end{array}$ + HAc. — $C_{17}H_{18}N_4 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich gegen 260°, ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser mit saurer Reaktion. — $C_{17}H_{18}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote Prismen (aus alkoh. Salzsäure). Wird bei 227° farblos, verkohlt bei höherer Temperatur.

1 - Phenyl - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5) - [3 - acetamino - anil] $C_{19}H_{20}ON_4$ = $\begin{array}{c} HC\text{===}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{N}\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid und 2 Mol N-Acetyl-m-phenylendiamin bei 125—130° (MICHAELIS, *A.* **385**, 69). Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-amino-anil] und Acetanhydrid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (M., *A.* **385**, 71). — Krystalle (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Reagiert alkalisch.

1 - Phenyl - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5) - [3 - benzamino - anil] $C_{24}H_{22}ON_4$ = $\begin{array}{c} HC\text{===}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{N}\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-amino-anil] mit Benzoesäureanhydrid auf 130° (MICHAELIS, *A.* **385**, 72). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 172°. Leicht löslich in Alkohol mit alkal. Reaktion, schwer in Wasser und Äther. Leicht löslich in verd. Säuren.

N.N'-Bis-[1-phenyl-2.3-dimethyl-Δ^3-pyrazolinyliden-(5)]-m-phenylendiamin („m-Phenylendiiminopyrin") $C_{28}H_{28}N_6$ = $C_6H_4\left[\begin{array}{c} HC\text{===}C\cdot CH_3 \\ -N:\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{N}\cdot CH_3 \end{array}\right]_2$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid mit 1 Mol m-Phenylendiamin auf 130—135° (MICHAELIS, *A.* **385**, 84). — Gelbliche Krystalle (aus Toluol). F: 204°. Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, schwerer in heißem Alkohol mit alkal. Reaktion, unlöslich in Äther und Wasser. — Salze $C_{28}H_{28}N_6 + 2HAc$ bezw. N.N'-m-Phenylen-bis-[1-phenyl-5-amino-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze] $C_6H_4\left[\begin{array}{c} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ -NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot Ac \end{array}\right]_2$. — $C_{28}H_{28}N_6 + 2HI + 4H_2O$. Blättchen. F: 203°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{28}H_{28}N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrotes Krystallpulver. Zersetzt sich gegen 300°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

1 - Phenyl - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5) - [4 - amino - anil] $C_{17}H_{18}N_4$ = $\begin{array}{c} HC\text{===}C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{N}\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Reduktion von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-nitro-anil] mit Zinn und Salzsäure in alkoh. Lösung (MICHAELIS, *A.* **385**, 74). Beim Kochen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-acetamino-anil] (S. 202) mit konz. Salzsäure (M.). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 112°. Reagiert in wäßr. Lösung stark alkalisch. — $C_{17}H_{18}N_4 + 2HCl$ bezw. $\begin{array}{c} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot Cl \end{array}$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 245°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich an der Luft rötlich.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-methylamino-anil] $C_{18}H_{20}N_4$ = $\underset{CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}{HC\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Behandlung von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-methylnitrosamino-anil] mit Zinnchlorür und Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **385**, 82). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 143°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Ligroin und Wasser. Wäßrige und alkoholische Lösungen reagieren alkalisch.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-dimethylamino-anil] $C_{19}H_{22}N_4$ = $\underset{(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}{HC\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid mit 1 Mol N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin auf 125° (MICHAELIS, *A.* **385**, 76). — Grünliche Tafeln (aus Äther), gelbgrüne Prismen (aus Ligroin). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin, sehr schwer in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. Zieht an der Luft Kohlendioxyd an. — Liefert mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-methylnitrosamino-anil] und Formaldehyd. Gibt in siedendem Methanol mit 1 Mol Methyljodid das Mono-jodmethylat (s. u.), mit 2 Mol Methyljodid das Bis-jodmethylat $\underset{(CH_3)_3\overset{I}{N}\cdot C_6H_4\cdot (CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot I}{HC\!-\!\!-\!\!-\!C\cdot CH_3}$ (Syst. No. 3712). — Bildet zwei Reihen von Salzen: $C_{19}H_{22}N_4 + HAc$ und $C_{19}H_{22}N_4 + 2HAc$ bezw. $\underset{(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot Ac}{HC\!-\!\!-\!\!-\!C\cdot CH_3}$ + HAc. — $C_{19}H_{22}N_4 + HCl + H_2O$. Grünliche, hygroskopische Krystalle. F: 116°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser mit schwach alkal. Reaktion. Das wasserfreie Salz ist farblos und löst sich in Wasser mit grüner Farbe. — $C_{19}H_{22}N_4 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 224°. — $C_{19}H_{22}N_4 + HI + H_2O$. Grünliche Krystalle (aus Wasser). F: 72—73°. Schwer löslich in kaltem Wasser mit schwach alkal. Reaktion. — $C_{19}H_{22}N_4 + 2HI$. Tafeln. F: 208°.

Mono-hydroxymethylat des 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-dimethyl-amino-anils] $C_{20}H_{26}ON_4$ = $\underset{(HO)(CH_3)_3N\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}{HC\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). — Jodid $C_{20}H_{25}N_4\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-dimethylamino-anil] und 1 Mol Methyljodid in siedendem Methanol (MICHAELIS, *A.* **385**, 80). Krystallinisches Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 153°. Sehr leicht löslich in Alkohol mit stark alkal. Reaktion.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-acetamino-anil] $C_{19}H_{20}ON_4$ = $\underset{CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}{HC\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid mit 2 Mol N-Acetyl-p-phenylendiamin auf 125—130° (MICHAELIS, *A.* **385**, 74, 75). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 196°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform. — $C_{19}H_{20}ON_4 + HI$ bezw. $\underset{CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot I}{HC\!-\!\!-\!\!-\!C\cdot CH_3}$. Nadeln (aus Wasser). F: 151°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-(methyl-acetyl-amino)-anil] $C_{20}H_{22}ON_4$ = $\underset{CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}{HC\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Auflösen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-methylamino-anil] in Acetanhydrid (MICHAELIS, *A.* **385**, 83). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-methylnitrosamino-anil] $C_{18}H_{19}ON_5$ = $\underset{CH_3\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}{HC\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-dimethylamino-anil] mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (MICHAELIS, *A.* **385**, 81). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Benzol). F: 169°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin; die alkoh. Lösung reagiert stark alkalisch. Löst sich in konz. Salzsäure unter Rotfärbung und Entwicklung von Nitrosylchlorid.

1-[4-Chlor-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{17}H_{16}N_3Cl$ = $\begin{array}{l} HC\!=\!=\!=\!=\!C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\!:\!C\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Einw. von Anilin auf 1-[4-Chlor-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze bei 110° (MICHAELIS, *A.* **385**, 94). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 96°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther sowie in verd. Säuren. — Salze $C_{17}H_{16}N_3Cl + HAc$ bezw. 1-[4-Chlor-phenyl]-5-anilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze $\begin{array}{l} HC\!=\!=\!=\!=\!C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot N(CH_3)\cdot Ac \end{array}$. — $C_{17}H_{16}N_3Cl + HCl$. Sehr hygroskopische Krystallmasse. F: 200°. — $C_{17}H_{16}N_3Cl + HI$. Nadeln (aus Wasser). F: 189°. — $2C_{17}H_{16}N_3Cl + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Prismen (aus alkoh. Salzsäure). F: 199°. — Pikrat $C_{17}H_{16}N_3Cl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 192°.

1-[4-Brom-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{17}H_{16}N_3Br$ = $\begin{array}{l} HC\!=\!=\!=\!=\!C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\!:\!C\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid oder -jodid mit Anilin (MICHAELIS, *A.* **385**, 95). — Rötlichgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 119°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in heißem Wasser. — Salze $C_{17}H_{16}N_3Br + HAc$ bezw. 1-[4-Brom-phenyl]-5-anilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze $\begin{array}{l} HC\!=\!=\!=\!=\!C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N(CH_3)\cdot Ac \end{array}$. — $C_{17}H_{16}N_3Br + HCl$. Sehr hygroskopisches, mikrokrystallinisches Pulver. F: 202—203°. — $C_{17}H_{16}N_3Br + HI$. Nadeln. F: 176°. — $C_{17}H_{16}N_3Br + HCl + AuCl_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 166°. — $2C_{17}H_{16}N_3Br + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 202°. — Pikrat $C_{17}H_{16}N_3Br + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 193°.

1-[2-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{17}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} HC\!=\!=\!=\!=\!C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\!:\!C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Bei langsamem Erwärmen von 1-[2-Nitro-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid mit 4 Mol Anilin auf 110° (MICHAELIS, *A.* **378**, 324). — Dunkelrote Prismen (aus Alkohol). F: 111°. — Salze $C_{17}H_{16}O_2N_4 + HAc$ bezw. 1-[2-Nitro-phenyl]-5-anilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze $\begin{array}{l} HC\!=\!=\!=\!=\!C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot Ac \end{array}$. — $C_{17}H_{16}O_2N_4 + HI$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 198°. — $2C_{17}H_{16}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 206°. Löslich in Alkohol und in heißem Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{16}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. — Rhodanid $C_{17}H_{16}O_2N_4 + HCNS$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 193°.

1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{17}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} HC\!=\!=\!=\!=\!C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\!:\!C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-[3-Nitro-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid mit 2 Mol Anilin auf 125° (MICHAELIS, *A.* **378**, 315). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Äther sowie in verd. Säuren. Reagiert in wäßrig-alkoholischer Lösung stark alkalisch. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung beim Erwärmen. — Salze $C_{17}H_{16}O_2N_4 + HAc$ bezw. 1-[3-Nitro-phenyl]-5-anilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze $\begin{array}{l} HC\!=\!=\!=\!=\!C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot Ac \end{array}$. — $C_{17}H_{16}O_2N_4 + HI$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 166°. — $2C_{17}H_{16}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver. Schwer löslich. — Pikrat $C_{17}H_{16}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). — Rhodanid $C_{17}H_{16}O_2N_4 + HCNS$. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 168°.

1-[4-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{17}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} HC\!=\!=\!=\!=\!C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\!:\!C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Dimethylsulfat und Behandeln des entstandenen 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliummethylsulfats mit überschüssigem Anilin bei 125—130° (MICHAELIS, *A.* **378**, 348). — Dunkelrote Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. — $C_{17}H_{16}O_2N_4 + HI$ bezw. $\begin{array}{l} HC\!=\!=\!=\!=\!C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot I \end{array}$. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser.

1 - Phenyl - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5) - methylphenylhydrazon $C_{18}H_{20}N_4$ = $\begin{matrix} HC & = & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot & & N\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin) *(S. 37)*. Einw. auf Blutkörperchen und physiologische Wirkung: KOBERT, *Z. exp. Path. Ther.* **9**, 626; *C.* **1912** I, 508.

2 - Äthyl - 1 - phenyl - 3 - methyl - pyrazolon - (5), Homoantipyrin $C_{12}H_{14}ON_2$ = $\begin{matrix} HC & = & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot & & N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin) *(S. 37)*. *B.* Zur Bildung durch Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Äthyljodid und Alkohol vgl. MANNICH, KRÖSCHE, *Ar.* **250**, 663. — F: 70—71°. — Gibt mit Formaldehyd in verd. Salzsäure 4.4′-Methylen-bis-[2-äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)], mit Formaldehyd und Ammoniumchlorid in Wasser oder mit Hexamethylentetramin in verd. Salzsäure die Verbindung $C_{39}H_{45}O_3N_7$ (s. u.).

Verbindung $C_{39}H_{45}O_3N_7$ = $N[-CH_2(C_{12}H_{13}ON_2)]_3$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Methanol). F: 280° (MANNICH, KRÖSCHE, *Ar.* **250**, 664). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol und Wasser. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 4.4′-Methylen-bis-[2-äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]. Beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung unter Einleiten von Schwefeldioxyd entsteht Homoantipyrin. — $C_{39}H_{45}O_3N_7$ + HCl. Krystallpulver (aus Aceton). F: 202°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Aceton und Essigester, unlöslich in Äther.

1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{12}ON_2$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot & & N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 38)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1236; *C.* **1923** III, 1080. Die alkoh. Lösung fluoresciert im ultravioletten Licht (R.). — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentasulfid bei 150—200° (STECK, Dissert. [Jena 1896], S. 32) oder mit Phosphortribromid und rotem Phosphor im Rohr (MICHAELIS, *A.* **378**, 210) 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazol.

1-o-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{11}H_{12}ON_2$ = $\begin{matrix} HC & = & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot & & N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form *(S. 38)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1239; *C.* **1923** III, 1080.

1 - o - Tolyl - 3 - methyl - pyrazolon - (5) - imid bezw. 1-o-Tolyl-5-amino-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{13}N_3$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C\cdot CH_3 \\ HN:C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot & & N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Aus Acetessigsäurenitril-o-tolylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 149) beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 149). — Krystalle (aus Wasser). F: 93°. Kp: 314°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und siedendem Wasser sowie in Säuren. — Beim Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung entsteht zunächst 1-o-Tolyl-4-chlor-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid, bei längerer Einw. 1-o-Tolyl-4-chlor-4.5-azi-3-methyl-Δ^2-pyrazolin $N\!\!<\!\!\begin{matrix} CCl & — & C\cdot CH_3 \\ C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot & & N \end{matrix}$ (Syst. No. 3799); analog verläuft die Einw. von Brom und Jod. — $C_{11}H_{13}N_3$ + HCl. Nadeln. F: 113°.

1 - o - Tolyl - 3 - methyl - pyrazolon - (5) - anil bezw. 1-o-Tolyl-5-anilino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{17}N_3$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N:C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot & & N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von jodwasserstoffsaurem 1-o-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil unter vermindertem Druck (MICHAELIS, *A.* **385**, 41). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln sowie in verd. Säuren.

1 - o - Tolyl - 3 - methyl - pyrazolon - (5) - acetimid bezw. 1 - o - Tolyl - 5 - acetamino-3-methyl-pyrazol $C_{13}H_{15}ON_3$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot & & N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit Acetanhydrid (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 153). — Nadeln (aus Wasser). F: 157°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser sowie in Säuren und Alkalilaugen.

1-o-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid $C_{12}H_{15}N_3 = \begin{array}{l} HC{=\!=\!=\!=}C\cdot CH_3 \\ HN\!:\!C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Kochen von 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid mit Methyljodid in Methanol (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 155) und beim Erhitzen von 1-o-Tolyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazolium-jodid mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 150° (M., K., *A.* **397**, 156). — Gelbe Krystallkrusten. Zerfließt an der Luft. F: 35—36°. — Salze $C_{12}H_{15}N_3$ + HAc bezw. 1-o-Tolyl-5-amino-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze $\begin{array}{l} HC{-\!-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot Ac \end{array}$. — $C_{12}H_{15}N_3$ + HCl. F: 241°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_{15}N_3$ + HI. Krystalle (aus Wasser). F: 245°. — Pikrat $C_{12}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. — Carbonat. F: 98° (Zers.).

1-o-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{18}H_{19}N_3 = \begin{array}{l} HC{=\!=\!=\!=}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\!:\!C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-o-Tolyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid mit 2 Mol Anilin auf 125° (MICHAELIS, *A.* **385**, 100). — Fast farblose Nadeln (aus Äther). F: 129°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — $C_{18}H_{19}N_3$ + HI bezw. $\begin{array}{l} HC{-\!-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot I \end{array}$. Nadeln. F: 196°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-o-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-benzimid $C_{19}H_{19}ON_3 = \begin{array}{l} HC{=\!=\!=\!=}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N\!:\!C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Erwärmen von 1-o-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat in Benzol (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 157). — Nadeln. F: 186°. Leicht löslich in Mineralsäuren.

1-o-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-benzolsulfonylimid $C_{18}H_{19}O_2N_3S = \begin{array}{l} HC{=\!=\!=\!=}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot SO_2\cdot N\!:\!C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Durch Schütteln von 1-o-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid mit Benzolsulfochlorid und Alkalilauge (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 156). — Prismen (aus Alkohol). F: 179°.

1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{12}ON_2 = \begin{array}{l} H_2C{-\!-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen (*S. 39*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1234; *C.* **1923** III, 1080.

1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. **1-p-Tolyl-5-amino-3-methyl-pyrazol** $C_{11}H_{13}N_3 = \begin{array}{l} H_2C{-\!-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ HN\!:\!C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC{-\!-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von Acetessigsäurenitril-p-tolylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 159) mit alkoh. Salzsäure (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 157). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°.

1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil bezw. **1-p-Tolyl-5-anilino-3-methyl-pyrazol** $C_{17}H_{17}N_3 = \begin{array}{l} H_2C{-\!-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\!:\!C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC{-\!-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Bei der Destillation von jodwasserstoffsaurem 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil unter vermindertem Druck (MICHAELIS, *A.* **385**, 41). — Nadeln (aus Ligroin). F: 106°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren.

1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{14}ON_2 = \begin{array}{l} HC{=\!=\!=\!=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin) (*S. 39*). Gibt mit Formaldehyd in heißem Wasser 4.4′-Methylen-bis-[1-p-tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4138), mit Formaldehyd und Ammoniumchlorid in Wasser oder mit Hexamethylentetramin in verd. Salzsäure die Verbindung $C_{39}H_{45}O_3N_7$ (s. u.) (MANNICH, KRÖSCHE, *Ar.* **250**, 660, 662).

Verbindung $C_{39}H_{45}O_3N_7 = N[-CH_2(C_{12}H_{13}ON_2)]_3$. *B.* s. o. — Krystalle mit 7 H_2O (aus verd. Methanol). Wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei und schmilzt bei 214—215° (MANNICH, KRÖSCHE, *Ar.* **250**, 660). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, schwerer in Aceton und Essigester, unlöslich in Äther und Wasser. —

Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure 4.4′-Methylen-bis-[1-p-tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)] und Formaldehyd. Liefert beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung unter Einleiten von Schwefeldioxyd 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5). — $C_{39}H_{45}O_3N_7 + HCl + 6H_2O$. Spieße. Schmilzt wasserhaltig bei 100—105°, wasserfrei bei 191°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in heißem Essigester und Benzol.

1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid $C_{12}H_{15}N_3 = \begin{array}{l}HC=\!=\!=\!=\!=C\cdot CH_3\\ HN:\dot{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \dot{N}\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Analog 1-o-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid (S. 205) (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 158, 159). — Salze $C_{12}H_{15}N_3 + HAc$ bezw. 1-p-Tolyl-5-amino-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ H_2N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot Ac\end{array}$. — $C_{12}H_{15}N_3 + HI$. Krystalle (aus Wasser). F: 135°. — Pikrat $C_{12}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 177°. — Carbonat. Zersetzt sich bei 126°.

1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{18}H_{19}N_3 = \begin{array}{l}HC=\!=\!=\!=\!=C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N:\dot{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \dot{N}\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 1-p-Tolyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid und 2 Mol Anilin bei 125° (MICHAELIS, *A.* **385**, 100). — Gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 106°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Salze $C_{18}H_{19}N_3 + HAc$ bezw. 1-p-Tolyl-5-anilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumsalze $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot Ac\end{array}$. — $C_{18}H_{19}N_3 + HI$. Blättchen. F: 165,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{18}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 210°. — Pikrat $C_{18}H_{19}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 169°.

1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-benzolsulfonylimid $C_{18}H_{19}O_2N_3S = \begin{array}{l}HC=\!=\!=\!=\!=C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot SO_2\cdot N:\dot{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \dot{N}\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). Krystalle. F: 203° (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 159).

2-Äthyl-1-p-tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{16}ON_2 = \begin{array}{l}HC=\!=\!=\!=\!=C\cdot CH_3\\ O\dot{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \dot{N}\cdot C_2H_5\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin) (*S. 40*). Vgl. dazu Höchster Farbw., D. R. P. 263458; *C.* **1913** II, 830; *Frdl.* **11**, 918.

1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{12}ON_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot CH_3\\ O\dot{C}\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetessigester und Benzylhydrazin in der Kälte (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 50). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175—176°. Kp_{14}: 192—194°. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Benzol. Leicht löslich in Säuren und in Alkalilaugen. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung eine Säure, deren Silbersalz bei 185—189° schmilzt (C., *J. pr.* [2] **85**, 66). Gibt mit kalter verdünnter Eisenchlorid-Lösung eine braune Färbung; beim Kochen mit Eisenchlorid-Lösung entsteht 1.1′-Dibenzyl-5.5′-dioxo-3.3′-dimethyl-dipyrazolinyliden-(4.4′) (Syst. No. 4139) (C., *J. pr.* [2] **85**, 51). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid 1-Benzyl-4.4-dichlor-3-methyl-pyrazolon-(5) (C., *J. pr.* [2] **85**, 60). Beim Kochen mit Phenylhydrazin erhält man 4.4′-Bis-[1-benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4138) (C., *J. pr.* [2] **85**, 64). — Hydrochlorid. Prismen (aus Wasser). F: 120° (C., *J. pr.* [2] **85**, 51).

1-Benzyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{14}ON_2 = \begin{array}{l}HC=\!=\!=\!=\!=C\cdot CH_3\\ O\dot{C}\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot \dot{N}\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100—110° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 67). — Hygroskopische Krystalle (aus trocknem Benzol), F: 84—86°; Prismen mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser oder aus feuchtem Benzol), F: 102—103°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Wasser, schwer in Äther und Ligroin. Leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in konz. Alkalilaugen. — Schmeckt bitter. Physiologische Wirkung: DRESER, *J. pr.* [2] **85**, 69. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine rote, mit Natriumnitrit und Salzsäure eine grüne Färbung. — Pikrat $C_{12}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 143—145°; verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Eisessig und heißem Benzol.

1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{16}ON_2 = \begin{array}{l} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin) *(S. 40)*. *B.* Zur Bildung aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Benzylchlorid (STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 153) vgl. JACOBSON, JOST, *A.* **400**, 202. — Wasserfreie Krystalle (aus trocknem Essigester oder Benzol), F: 119°; Platten mit 1 H_2O (aus feuchtem Essigester oder Benzol), F: 83° (J., J.). Die wasserfreie Substanz nimmt an der Luft 1 H_2O auf (J., J.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-3-methyl-2.4-dibenzyl-pyrazolon-(5) (S. 259) und Acetessigsäureanilid (J., J.). Liefert beim Erhitzen mit Natrium in Toluol unter Durchleiten von Kohlendioxyd und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure Anilin und Benzylamin (J., J.). Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 140—150° 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol und Benzylchlorid (J., J.).

1-[4-Methyl-benzyl]-3-methyl-pyrazolon-(5), 1-p-Tolubenzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{14}ON_2 = \begin{array}{l} H_2C\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Form *(S. 40)*. F: 167°; die Angabe des *Hptw.* bezieht sich auf ein weniger reines Präparat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 75). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. Leicht löslich in konz. Salzsäure, löslich in heißer konzentrierter Natronlauge. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 130°.

1-[4-Methyl-benzyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{16}ON_2 = \begin{array}{l} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Durch Erhitzen von 1-[4-Methyl-benzyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100—120° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 77). — Blätter oder Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser und Benzol, schwer in Äther und Ligroin. — Gibt in wäßr. Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure eine blaugrüne, mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

1-[3.5-Dichlor-2-oxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_8O_2N_2Cl_2 = \begin{array}{l} H_2C\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_2Cl_2\cdot OH)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man reduziert diazotiertes 4.6-Dichlor-2-amino-phenol mit Zinnchlorür und Salzsäure und erwärmt das entstandene, nicht näher beschriebene 4.6-Dichlor-2-hydrazino-phenol mit Acetessigester und Alkohol auf 50° (BAYER & Co., D. R. P. 249626; *C.* **1912** II, 561; *Frdl.* **11**, 184). — Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. Löslich in verd. Soda-Lösung und Natronlauge, unlöslich in Natriumacetat-Lösung und Säuren.

2-Äthyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{18}O_2N_2 = \begin{array}{l} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot C_2H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Durch Äthylierung von 1-[4-Äthoxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Höchster Farbw., D. R. P. 263458; *C.* **1913** II, 830; *Frdl.* **11**, 918). — F: 119—120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert bei der Nitrosierung und nachfolgenden Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure 2-Äthyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3587).

Äthylenglykol-bis-{4-[5-oxo-3-methyl-Δ^2-pyrazolinyl-(1)]-phenyläther} $C_{22}H_{22}O_4N_4 = \left[\begin{array}{l} CH_3\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!N \\ H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2- \end{array}\right]_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man behandelt diazotierten Äthylenglykol-bis-[4-amino-phenyläther] bei 0 bis 5° mit Zinnchlorür und Salzsäure und kocht das entstandene Dihydrazin mit Acetessigester in essigsaurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 289290; *C.* **1916** I, 196; *Frdl.* **12**, 688). — Graues Pulver. F: 220° bis 225° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: H. F., D. R. P. 265524; *C.* **1913** II, 1527; *Frdl.* **11**, 474.

1-[2-Methoxy-benzyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{14}O_2N_2 = \begin{array}{l} H_2C\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Methoxy-benzyl-hydrazin beim Behandeln mit Acetessigester auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 418). — Rötliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 82—84°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Benzol, schwer in Äther und Wasser, sehr schwer in Ligroin. Löst sich in Alkalilaugen.

1-[4-Benzoyl-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{14}O_2N_2$ =

H_2C————————$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Hydrazino-benzophenons beim Behandeln mit Acetessigester und wenig Salzsäure auf dem Wasserbad (TORREY, RAFSKY, *Am. Soc.* **32**, 1490). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 170—171°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich in starker Salzsäure und in verd. Natronlauge. — $C_{17}H_{14}O_2N_2+HCl$. F: 196° (Zers.).

3-Methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amidin $C_5H_8ON_4$ =

H_2C————————$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N[C(:NH)\cdot NH_2]\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Aminoguanidin-hydrochlorid und Acetessigester in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Kaliumacetat (SCHESTAKOW, KASAKOW, Ж. **44**, 1318; *C.* **1913** I, 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Löst sich leicht in Säuren, schwer in Alkalilaugen.

Verbindung $C_{11}H_{13}O_3N_3$. *B.* Aus 3-Methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amidin beim Kochen mit Acetessigester in Alkohol (SCHESTAKOW, KASAKOW, Ж. **44**, 1319; *C.* **1913** I, 29). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Löst sich leicht in Säuren, schwer in Alkalilaugen. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Salzsäure unter CO_2-Entwicklung und Abscheidung einer bei 155° schmelzenden Verbindung. — Gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung, die beim Erwärmen in Braun umschlägt.

1-[α-Methyl-β-cyan-vinyl]-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid $C_8H_{10}N_4$ =

H_2C————————$C\cdot CH_3$
$HN:C\cdot N[C(CH_3):CH\cdot CN]\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. Eine Verbindung vom Schmelzpunkt 85°, der diese Konstitution zugeschrieben wird, s. Ergw. Bd. III/IV, S. 232.

1-[2-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}O_3N_2$ =

H_2C————————$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen (*S. 44*). *B.* Aus den drei Formen des

3-Methyl-pyrazoisocumarazons $HC{=\!=}C$———O / $CH_3\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO$ (Syst. No. 4550) durch Lösen in Natronlauge unter Erwärmen und Fällen mit Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **373**, 151, 156, 166). — Säulen (aus Wasser). F: 195° [1]). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, schwer in Äther und kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig die γ-Modifikation des 3-Methyl-pyrazoisocumarazons. Gibt mit Brom in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff die β-Modifikation des 4-Brom-3-methyl-pyrazoisocumarazons. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine tiefrote Färbung.

1-[2-Carboxy-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) $C_{11}H_{10}O_3N_2$ =

$HC{=\!=}C\cdot CH_3$
$OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1(CO).2-Benzoylen-3-methyl-pyrazolon-(5) (S. 361) durch Lösen in Natronlauge und Neutralisieren mit Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **373**, 206). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 221°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Äther, Chloroform und Wasser. Löslich in Alkalilauge und in verd. Salzsäure. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1(CO).2-Benzoylen-3-methyl-pyrazolon-(5) über. — $NH_4C_{11}H_9O_3N_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 260°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = $HC{=\!=}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) mit Alkohol und Schwefelsäure (MICHAELIS, *A.* **373**, 207). — Prismen. F: 160°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

---

[1]) Die Abweichung gegen den früher gefundenen Schmelzpunkt 139° (MICHAELIS, EISENSCHMIDT, *B.* **37**, 2231; vgl. a. C. KRUG, Dissertation [Rostock 1906], S. 14, 15) findet in der vorliegenden Arbeit keine Erklärung.

Amid $C_{11}H_{11}O_2N_3 = \begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1(CO).2-Benzoylen-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 210° (MICHAELIS, *A.* **373**, 207). — Krystalle (aus Alkohol). F: 249°. Löslich in heißem Alkohol und Essigsäure, sehr schwer löslich in Äther, Chloroform und Wasser. Löst sich leicht in Alkalilaugen.

Anilid $C_{17}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1(CO).2-Benzoylen-3-methyl-pyrazolon-(5) durch Behandeln mit Anilin auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **373**, 208). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. Löslich in Alkalilaugen.

Hydrazid $C_{11}H_{12}O_2N_4 = \begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1(CO).2-Benzoylen-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Behandeln mit 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **373**, 209). — Krystalle (aus Alkohol). F: 253°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther, Chloroform und Ligroin. Löst sich leicht in Alkalilaugen.

Phenylhydrazid $C_{17}H_{16}O_2N_4 = \begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1(CO).2-Benzoylen-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Behandeln mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **373**, 208). — Blättchen (aus Alkohol). F: 218°.

1-[3-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{l} H_2C{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetessigester und 3-Hydrazino-benzoesäure beim Erhitzen auf 110° (MICHAELIS, HORN, *A.* **373**, 216). — Nadeln (aus Eisessig). F: 217°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Benzol und Äther. Löst sich leicht in verd. Alkalilaugen. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150° 1-[3-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol (S. 22), beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 136° 1-[3-Carboxy-phenyl]-4.4-dichlor-3-methyl-pyrazolon-(5) (S. 214). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 237°. Schwer löslich in Salzsäure. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert.

Methylester $C_{12}H_{12}O_3N_2 = \begin{array}{l} H_2C{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-[3-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) durch Erhitzen mit Methanol und Schwefelsäure oder mit Dimethylsulfat (MICHAELIS, HORN, *A.* **373**, 217). — Krystalle. F: 86°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 = \begin{array}{l} H_2C{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. Hellgelbes Öl. Kp_{25}: 241° (MICHAELIS, HORN, *A.* **373**, 217).

1-[4-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{l} H_2C{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetessigsäureäthylester-[4-carboxy-phenylhydrazon] durch Erhitzen auf 150° (MICHAELIS, HORN, *A.* **373**, 214). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 281°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform. Löslich in verd. Alkalilaugen. — Liefert durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150° 1-[4-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol.

1-[6-Chlor-3-sulfo-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_9O_4N_2ClS = \begin{array}{l} H_2C{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_3Cl\cdot SO_3H)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kondensation von 6-Chlor-phenylhydrazin-sulfonsäure-(3) mit Acetessigester (G. COHN, Die Pyrazolfarbstoffe [Stuttgart 1910], S. 14). — Krystalle. Leicht löslich in Alkalien (C.). — Liefert durch Kuppeln mit diazotierter 5-Chlor-anthranilsäure einen gelben Azofarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 295051; *C.* **1916** II, 1096; *Frdl.* **13**, 495).

1-[4-Sulfo-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_{10}O_4N_2S$ =

H_2C——————$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen (*S. 44*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 219498; *C.* **1910** I, 975; *Frdl.* **10**, 874; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 222511, 235948, 235949; *C.* **1910** II, 122; **1911** II, 243, 244; *Frdl.* **10**, 799, 800, 803; BAYER & Co., D. R. P. 226239; *C.* **1910** II, 1259; *Frdl.* **10**, 806; Höchster Farbw., D. R. P. 295051; *C.* **1916** II, 1096; *Frdl.* **13**, 495.

1-[2.5-Dichlor-4-sulfo-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_8O_4N_2Cl_2S$ =

H_2C——————$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N(C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen (*S. 45*). Verwendung zur Darstellung von gelben Azofarbstoffen: Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 225319; *C.* **1910** II, 932; *Frdl.* **10**, 799.

1-[4.8-Disulfo-naphthyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{12}O_7N_2S_2$ =

H_2C——————$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N[C_{10}H_5(SO_3H)_2] \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus (sonst nicht beschriebener) Naphthylhydrazin-(2)-disulfonsäure-(4.8) und Acetessigester (BAYER & Co., D.R.P. 221696; *C.* **1910** I, 1946; *Frdl.* **9**, 1185). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

1-[6.8-Disulfo-naphthyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{12}O_7N_2S_2$ =

H_2C——————$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N[C_{10}H_5(SO_3H)_2] \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus (sonst nicht beschriebener) Naphthylhydrazin-(2)-disulfonsäure-(6.8) und Acetessigester (BAYER & Co., D.R.P. 221696; *C.* **1910** I, 1946; *Frdl.* **9**, 1185). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

1-[5-Chlor-2-oxy-3-sulfo-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_{10}O_4N_2ClS$ =

H_2C——————$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N[C_6H_2Cl(OH) \cdot SO_3H] \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Chlor-6-hydrazino-phenol-sulfonsäure-(2) und Acetessigester in der Wärme (BAYER & Co., D.R.P. 249626; *C.* **1912** II, 561; *Frdl.* **11**, 184). — Gelblich. Schwer löslich in Wasser. Die Alkalisalze sind leicht löslich.

1-[2-Oxy-5-sulfo-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_{10}O_5N_2S$ =

H_2C——————$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N[C_6H_3(OH) \cdot SO_3H] \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 2-Hydrazino-phenol-sulfonsäure-(4) mit Acetessigester und wenig Wasser auf 60° (BAYER & Co., D.R.P. 249626; *C.* **1912** II, 561; *Frdl.* **11**, 184). — Löslich in heißem Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Die Alkalisalze sind leicht löslich.

1-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{12}O_5N_2S$ =

H_2C——————$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N[C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H] \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus nicht näher beschriebenem 1-[5.7-Disulfo-naphthyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 160—180° (AGFA, D.R.P. 233068; *C.* **1911** I, 1165; *Frdl.* **10**, 189). — Krystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol und in Äther, schwer in heißem Wasser sowie in heißen verdünnten Säuren. — Gibt mit salpetriger Säure eine gelbe, unlösliche Nitrosoverbindung.

1-[2-Amino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz2-Amino-antipyrin

HC══════$C \cdot CH_3$
$C_{11}H_{13}ON_3$ = $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Analog der nachfolgenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **378**, 322). — Nadeln (aus Essigester + Äther). F: 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-[3-Amino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz3-Amino-antipyrin

HC══════$C \cdot CH_3$
$C_{11}H_{13}ON_3$ = $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus Bz3-Nitro-antipyrin bei vorsichtigem Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **378**, 304). — Krystalle (aus Benzol). F: 148°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Die Lösungen färben sich an der Luft rot. — $C_{11}H_{13}ON_3 + 2HCl$. Krystallpulver. F: 228°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt leicht Chlorwasserstoff ab. — $2C_{11}H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich oberhalb 200°.

1-[3-Dimethylamino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz3-Dimethylamino-antipyrin $C_{13}H_{17}ON_3 = \begin{array}{l} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus Bz3-Amino-antipyrin beim Erhitzen mit überschüssigem Dimethylsulfat (Michaelis, *A.* **378**, 308). — Öl. Leicht löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. — $C_{13}H_{17}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Nadeln. F: 270° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. Schwer löslich in verd. Säuren.

1-[3-Acetamino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz3-Acetamino-antipyrin $C_{13}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{l} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus Bz3-Amino-antipyrin beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (Michaelis, *A.* **378**, 306). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 127°, erstarrt dann wieder und schmilzt wasserfrei bei 167°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Löst sich in Wasser bei 25° zu 1,4%.

1-[3-Benzamino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz3-Benzamino-antipyrin $C_{18}H_{17}O_2N_3 = \begin{array}{l} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus Bz3-Amino-antipyrin beim Schütteln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Michaelis, *A.* **378**, 307). — Krystalle (aus Benzol). F: 119°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser.

1-[3-Benzolsulfamino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz3-Benzolsulfamino-antipyrin $C_{17}H_{17}O_3N_3S = \begin{array}{l} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus Bz3-Amino-antipyrin beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (Michaelis, *A.* **378**, 308). — Krystalle. F: 199°.

1-[4-Amino-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{array}{l} H_2C\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 45)*. Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D.R.P. 252137, 287071; *C.* **1912** II, 1505; **1915** II, 773; *Frdl.* **10**, 849; **12**, 336.

1-[4-Amino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz4-Amino-antipyrin $C_{11}H_{13}ON_3 = \begin{array}{l} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin) *(S. 46)*. *B.* Analog Bz3-Amino-antipyrin (S. 210) (Michaelis, *A.* **378**, 335). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 210°. Unlöslich in Äther und Petroläther. — Färbt sich in Lösung an der Luft und am Licht leicht rötlich. — $C_{11}H_{13}ON_3 + 2HCl$. Krystalle. F: 220° (Zers.). Gibt leicht Chlorwasserstoff ab.

1-[4-Sulfomethylamino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz4-Sulfomethylamino-antipyrin $C_{12}H_{15}O_4N_3S = \begin{array}{l} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot SO_3H)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ [1]) bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[4-Amino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) durch Erwärmen mit Formaldehyd und Natriumdisulfit-Lösung auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D.R.P. 254711; *C.* **1913** I, 349; *Frdl.* **11**, 915). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. Ist hygroskopisch.

1-[4-Acetamino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz4-Acetamino-antipyrin $C_{13}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{l} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin) *(S. 46)*. *B.* Aus Bz4-Amino-antipyrin beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (Michaelis, *A.* **378**, 336). — Nadeln (aus Wasser). F: 221°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

1-[4-Benzamino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz4-Benzamino-antipyrin $C_{18}H_{17}O_2N_3 = \begin{array}{l} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus Bz4-Amino-antipyrin beim Schütteln mit Benzoylchlorid in Natronlauge (Michaelis, *A.* **378**, 337). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 261°. Löslich in Eisessig, sonst schwer löslich.

---

[1]) Vgl. hierzu Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

1-[4-Benzolsulfamino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Bz4-Benzolsulfamino-antipyrin $C_{17}H_{17}O_3N_3S$ = $\overset{HC\text{=====}C\cdot CH_3}{OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus Bz4-Amino-antipyrin beim Erwärmen mit Benzolsulfochlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **378**, 338). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 251°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

1-[4-Amino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{17}H_{18}N_4$ = $\overset{HC\text{=====}C\cdot CH_3}{C_6H_5\cdot N:C\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil durch Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **378**, 350). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 175°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Alkohol, schwer in Wasser. Löst sich leicht in verd. Säuren. — Reduziert Silber-Lösung.

2-Äthyl-1-[4-amino-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{15}ON_3$ = $\overset{HC\text{=====}C\cdot CH_3}{OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N\cdot C_2H_5}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Durch Reduktion von 2-Äthyl-1-[4-nitro-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Höchster Farbw., D.R.P. 263458; *C.* **1913** II, 830; *Frdl.* **11**, 918). — F: 225°.

2-Äthyl-1-[4-sulfomethylamino-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{17}O_4N_3S$ = $\overset{HC\text{=====}C\cdot CH_3}{OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot SO_3H)\cdot N\cdot C_2H_5}$ [1]) bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von 2-Äthyl-1-[4-amino-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Formaldehyd und Natriumdisulfit in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D.R.P. 263458; *C.* **1913** II, 830; *Frdl.* **11**, 918). — Natriumsalz. F: 262—263° (Zers.). Ist hygroskopisch und sintert in hydratisiertem Zustand bei 130°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Äther und Aceton.

5-{4-[5-Oxo-3-methyl-Δ^2-pyrazolinyl-(1)]-benzamino}-2-[5-oxo-3-methyl-Δ^2-pyrazolinyl-(1)]-benzol-sulfonsäure-(1) $C_{21}H_{19}O_6N_5S$ = $\overset{CH_3\cdot C\text{===}N \qquad\qquad N\text{===}C\cdot CH_3}{H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N\cdot CO\cdot CH_2}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus diazotierter N^4-[4-Amino-benzoyl]-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 0—5° und Kondensation des Reaktionsprodukts mit Acetessigester (Höchster Farbw., D.R.P. 289290; *C.* **1916** I, 196; *Frdl.* **12**, 688). — Graues Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt leicht lösliche Alkalisalze.

1.1'-[Naphthylen-(1.5)]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{18}H_{16}O_2N_4$ = $\overset{CH_3\cdot C\text{===}N \qquad N\text{===}C\cdot CH_3}{H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_{10}H_6\cdot N\cdot CO\cdot CH_2}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus diazotiertem 1.5-Diamino-naphthalin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Kühlung und Kondensation des Reaktionsprodukts mit Acetessigester in essigsaurer Lösung bei 80° (Höchster Farbw., D.R.P. 289290; *C.* **1916** I, 196; *Frdl.* **12**, 688). — Graues Pulver. F: 268° (Zers.). Etwas löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser; löslich in Mineralsäuren und Soda-Lösung.

1.1'-[Diphenylen-(4.4')]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{20}H_{18}O_2N_4$ = $\overset{CH_3\cdot C\text{===}N \qquad N\text{===}C\cdot CH_3}{H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N\cdot CO\cdot CH_2}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus [Diphenylen-(4.4')]-dihydrazin durch Kochen mit Acetessigester in essigsaurer Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 289290; *C.* **1916** I, 196; *Frdl.* **12**, 688). — Graues Pulver. Zersetzt sich bei 300°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt leicht lösliche Alkalisalze. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: H. F., D.R.P. 265524; *C.* **1913** II, 1527; *Frdl.* **11**, 474.

1.1'-[3.3'-Dichlor-diphenylen-(4.4')]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{20}H_{16}O_2N_4Cl_2$ = $\overset{CH_3\cdot C\text{===}N \qquad\qquad N\text{===}C\cdot CH_3}{H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot N\cdot CO\cdot CH_2}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus diazotiertem 3.3'-Dichlor-benzidin durch Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 0—5° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Acetessigester in essigsaurer Lösung (Höchster

---

[1]) Vgl. hierzu Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

Farbw., D.R.P. 289290; *C.* **1916** I, 196; *Frdl.* **12**, 688). — Gelbliches Pulver. F: 195—200° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Gibt leicht lösliche Alkalisalze.

3.3'-Dichlor-4.4'-bis-[5-oxo-3-methyl-Δ^2-pyrazolinyl-(1)]-diphenylmethan $C_{21}H_{18}O_2N_4Cl_2 =$ $CH_3\cdot C{=}N$ $N{=}C\cdot CH_3$

$H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot N\cdot CO\cdot CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3.3'-Dichlor-4.4'-diamino-diphenylmethan analog der vorangehenden Verbindung (Agfa, D.R.P. 264287; *C.* **1913** II, 1263; *Frdl.* **11**, 375). — Schmilzt unscharf. — Verwendung zur Darstellung gelber Azofarbstoffe: Agfa.

1.1'-[3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{22}H_{22}O_2N_4 =$ $CH_3\cdot C{=}N$ $N{=}C\cdot CH_3$

$H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N\cdot CO\cdot CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kondensation von 4.4'-Dihydrazino-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Acetessigester (Agfa, D.R.P. 264287; *C.* **1913** II, 1263; *Frdl.* **11**, 375). — Schmilzt unscharf. — Verwendung zur Darstellung gelber Azofarbstoffe: Agfa.

3.3'-Dimethyl-4.4'-bis-[5-oxo-3-methyl-Δ^2-pyrazolinyl-(1)]-diphenylmethan $C_{23}H_{24}O_2N_4 =$ $CH_3\cdot C{=}N$ $N{=}C\cdot CH_3$

$H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N\cdot CO\cdot CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von diazotiertem 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan und Kondensation des Reduktionsprodukts mit Acetessigester (Agfa, D.R.P. 264287; *C.* **1913** II, 1263; *Frdl.* **11**, 375). — Schmilzt unscharf. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Schwer löslich in Alkalicarbonat-Lösungen, leicht in Alkalilaugen; schwer löslich in verd. Salzsäure, leicht in konz. Schwefelsäure. — Verwendung zur Darstellung gelber Azofarbstoffe: Agfa, D.R.P. 264287, 264288; *C.* **1913** II, 1263, 1264; *Frdl.* **11**, 375, 377.

2.5.2'.5'-Tetramethyl-4.4'-bis-[5-oxo-3-methyl-Δ^2-pyrazolinyl-(1)]-diphenylmethan $C_{25}H_{28}O_2N_4 =$ $CH_3\cdot C{=}N$ $N{=}C\cdot CH_3$

$H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot N\cdot CO\cdot CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Agfa, D.R.P. 264287; *C.* **1913** II, 1263; *Frdl.* **11**, 375). — Schmilzt unscharf. — Verwendung zur Darstellung gelber Azofarbstoffe: Agfa.

3.3'-Dimethyl-4.4'-bis-[5-oxo-3-methyl-Δ^2-pyrazolinyl-(1)]-benzophenon $C_{23}H_{22}O_3N_4 =$ $CH_3\cdot C{=}N$ $N{=}C\cdot CH_3$

$H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N\cdot CO\cdot CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Agfa, D.R.P. 264287; *C.* **1913** II, 1263; *Frdl.* **11**, 375). — Gelblich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Verwendung zur Darstellung gelber Azofarbstoffe: Agfa.

1.1'-[3.3'-Disulfo-diphenylen-(4.4')]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{20}H_{18}O_8N_4S_2 =$ $CH_3\cdot C{=}N$ $N{=}C\cdot CH_3$

$H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N\cdot CO\cdot CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Höchster Farbw., D.R.P. 289290; *C.* **1916** I, 196; *Frdl.* **12**, 688). — Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt leicht lösliche Alkalisalze.

4.4'-Bis-[5-oxo-3-methyl-Δ^2-pyrazolinyl-(1)]-stilben-disulfonsäure-(2.2') $C_{22}H_{20}O_8N_4S_2 =$ $CH_3\cdot C{=}N$ $N{=}C\cdot CH_3$

$H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N\cdot CO\cdot CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erwärmen von 4.4'-Dihydrazino-stilben-disulfonsäure-(2.2') mit Acetessigester und wenig Wasser auf 70° (Höchster Farbw., D.R.P. 289290; *C.* **1916** I, 196; *Frdl.* **12**, 688). — Rötliches Pulver. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt leicht lösliche Alkalisalze.

2.2'-Bis-[5-phenylimino-2.3-dimethyl-Δ^3-pyrazolinyl-(1)]-azobenzol $C_{34}H_{32}N_8 =$ $CH_3\cdot C{-}N\cdot CH_3$ $CH_3\cdot N{-}C\cdot CH_3$

$HC\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot CH$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 1-[2-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil beim Erwärmen mit Aluminiumamalgam in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (Michaelis, *A.* **378**, 328). — Rote Nadeln. F: 225°. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser. Löst sich leicht in verd. Säuren.

4.4'-Bis-[5-phenylimino-2.3-dimethyl-Δ^3-pyrazolinyl-(1)]-azobenzol $C_{34}H_{32}N_8$ = $CH_3\cdot C$——$N\cdot CH_3$ $CH_3\cdot N$——$C\cdot CH_3$ / $HC\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **378**, 351). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 224°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol. Löst sich leicht in verd. Säuren.

1-Piperonyl-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = H_2C——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_3<^O_O>CH_2)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Piperonylhydrazin und Acetessigester unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 472). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 155°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther. Löst sich in Alkalilaugen und in Säuren. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine gelbrote Färbung.

1-α-Pyridyl-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_9H_9ON_3$ = H_2C——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_5H_4N)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Destillation des aus Acetessigester und α-Pyridylhydrazin entstehenden, nicht näher beschriebenen Hydrazons unter vermindertem Druck (FARGHER, FURNESS, *Soc.* **107**, 695). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 110°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Toluol. — Gibt mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine blaue Färbung.

1-[Chinolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{11}ON_3$ = H_2C——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_9H_6N)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetessigsäureäthylester-[chinolyl-(2)-hydrazon] beim Erwärmen auf dem Wasserbad (FARGHER, FURNESS, *Soc.* **107**, 699). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

1-Phenyl-4-chlor-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. **1-Phenyl-4-chlor-5-amino-3-methyl-pyrazol** $C_{10}H_{10}N_3Cl$, Formel I bezw. II *(S. 46)*. Liefert bei der Oxydation mit

I. $ClHC$——$C\cdot CH_3$ / $HN:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ II. ClC——$C\cdot CH_3$ / $H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ III. $N\langle$ CCl——$C\cdot CH_3$ / $C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$

Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung oder mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung 1-Phenyl-4-chlor-4.5-azi-3-methyl-Δ^2-pyrazolin (Formel III; Syst. No. 3799) (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 129).

1-o-Tolyl-4-chlor-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. **1-o-Tolyl-4-chlor-5-amino-3-methyl-pyrazol** $C_{11}H_{12}N_3Cl$ = $ClHC$——$C\cdot CH_3$ / $HN:C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. ClC——$C\cdot CH_3$ / $H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung des 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imids (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 150). — Krystalle (aus Wasser). F: 114°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; löslich in Säuren.

1-Benzyl-4.4-dichlor-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}ON_2Cl_2$ = Cl_2C——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 60). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 59° bis 61°. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Eisessig und Chloroform; unlöslich in Alkalicarbonat-Lösung, Natronlauge und verd. Mineralsäuren.

1-[3-Carboxy-phenyl]-4.4-dichlor-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_8O_3N_2Cl_2$ = Cl_2C——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$. *B.* Aus 1-[3-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 136° (MICHAELIS, HORN, *A.* **378**, 218). — Nadeln (aus Eisessig). F: 116°.

4-Brom-3(bezw. 5)-methyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_4H_5ON_2Br$ = $BrHC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. BrC═══$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen *(S. 47)*. Vgl. a. MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **84**, 289.

1-Phenyl-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. **1-Phenyl-4-brom-5-amino-3-methyl-pyrazol** $C_{10}H_{10}N_3Br$, Formel I bezw. II *(S. 47)*. Liefert bei der Oxydation mit

I. $\begin{array}{l}BrHC\text{———}C\cdot CH_3\\ HN:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ II. $\begin{array}{l}BrC\text{———}C\cdot CH_3\\ H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ III. $N\langle\begin{array}{l}CBr\text{———}C\cdot CH_3\\ C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$

Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung oder mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung 1-Phenyl-4-brom-4.5-azi-3-methyl-Δ^2-pyrazolin (Formel III; Syst. No. 3799) (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 131).

1-Phenyl-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5)-benzimid bezw. **1-Phenyl-4-brom-5-benzamino-3-methyl-pyrazol** $C_{17}H_{14}ON_3Br = \begin{array}{l}BrHC\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}BrC\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-benzimid durch Einw. von Brom in Essigsäure (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 142). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 172°. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht 1-Phenyl-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid.

1-[4-Brom-phenyl]-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5)-[4-brom-anil](?) bezw. **1-[4-Brom-phenyl]-4-brom-5-[4-brom-anilino]-3-methyl-pyrazol (?)** $C_{16}H_{12}N_3Br_3 = \begin{array}{l}BrHC\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_4Br\cdot N:C\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N\end{array}$ (?) bezw. $\begin{array}{l}BrC\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_4Br\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N\end{array}$ (?). *B.* Bei mehrstündiger Einw. von 6 Atomen Brom auf 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **385**, 23). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in Alkalilaugen, leicht löslich in konz. Salzsäure.

1-[4-Jod-phenyl]-4-brom-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}ON_2BrI = \begin{array}{l}BrC\text{====}C\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_4I)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[4-Jod-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) durch Einw. von Brom in Chloroform und nachfolgendes Versetzen mit Soda-Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 254487; *C.* **1913** I, 197; *Frdl.* **11**, 919). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Wasser; schwer löslich in verd. Säuren. — Physiologisches Verhalten: H. F.

1-[3-Nitro-phenyl]-4-brom-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}O_3N_3Br = \begin{array}{l}BrC\text{====}C\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) durch Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig in der Kälte (MICHAELIS, *A.* **378**, 303). — Nadeln (aus Wasser). F: 184°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in heißem Wasser und Äther; leicht löslich in verd. Säuren.

1-[4-Nitro-phenyl]-4-brom-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}O_3N_3Br = \begin{array}{l}BrC\text{====}C\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) bei Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform (MICHAELIS, *A.* **378**, 335). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 173°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther; löslich in verd. Säuren.

1-Phenyl-4-brom-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-carbomethoxy-anil] $C_{19}H_{18}O_2N_3Br = \begin{array}{l}BrC\text{====}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Bei der Einw. von Brom auf 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-carbomethoxy-anil] in Eisessig (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 168). — Nicht rein erhalten. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

1-o-Tolyl-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{11}ON_2Br = \begin{array}{l}BrHC\text{———}C\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und 1 Mol Brom in Eisessig (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1517). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 116°.

1-o-Tolyl-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. 1-o-Tolyl-4-brom-5-amino-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{12}N_3Br$ =
BrHC———C·CH_3
HN:C·N(C_6H_4·CH_3)·N
bezw.
BrC———C·CH_3
H_2N·C·N(C_6H_4·CH_3)·N
. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid und Brom in Eisessig (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 151). — Nadeln (aus Wasser). F: 134°.

1-p-Tolyl-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. 1-p-Tolyl-4-brom-5-amino-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{12}N_3Br$ =
BrHC———C·CH_3
HN:C·N(C_6H_4·CH_3)·N
bezw.
BrC———C·CH_3
H_2N·C·N(C_6H_4·CH_3)·N
. *B.* Aus 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid und Brom in Eisessig (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 158). — Nadeln. F: 128°.

1-[2-Carboxy-phenyl]-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_9O_3N_2Br$ =
BrHC———C·CH_3
OC·N(C_6H_4·CO_2H)·N
bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus einer der 3 Modifikationen des 4-Brom-3-methyl-pyrazoisocumarazons
BrC═C———O
CH_3·C:N·N·C_6H_4·CO
(Syst. No. 4550) beim Behandeln mit Natronlauge in der Wärme und anschließenden Versetzen mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion (MICHAELIS, *A.* **373**, 167). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

1-[3-Acetamino-phenyl]-4-brom-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{14}O_2N_3Br$ =
BrC═══C·CH_3
OC·N(C_6H_4·NH·CO·CH_3)·N·CH_3
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[3-Acetamino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) und Brom in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **378**, 307). — Nadeln (aus Wasser). F: 217°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, mäßig in heißem Wasser, unlöslich in Äther.

1-[4-Acetamino-phenyl]-4-brom-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{14}O_2N_3Br$ =
BrC═══C·CH_3
OC·N(C_6H_4·NH·CO·CH_3)·N·CH_3
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[4-Acetamino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) und Brom in Chloroform (MICHAELIS, *A.* **378**, 337). — Krystalle (aus Alkohol). F: 240°. Löslich in Wasser und Alkohol.

1-[4-Benzamino-phenyl]-4-brom-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{16}O_2N_3Br$ =
BrC═══C·CH_3
OC·N(C_6H_4·NH·CO·C_6H_5)·N·CH_3
bezw. desmotrope Formen (vgl. Antipyrin). Krystalle. F: 237° (MICHAELIS, *A.* **378**, 338).

1-[4-Benzolsulfamino-phenyl]-4-brom-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{16}O_3N_3BrS$ =
BrC═══C·CH_3
OC·N(C_6H_4·NH·SO_2·C_6H_5)·N·CH_3
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). Nadeln. F: 235° (MICHAELIS, *A.* **378**, 338).

1-Phenyl-4-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid $C_{10}H_9N_3ClBr$ =
ClBrC———C·CH_3
HN:C·N(C_6H_5)·N
. *B.* Aus 1-Phenyl-4-brom-4.5-azi-3-methyl-Δ^2-pyrazolin
N<CBr———C·CH_3
C·N(C_6H_5)·N
(Syst. No. 3799) beim Behandeln mit konz. Salzsäure (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 133). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124°.

4.4-Dibrom-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_4H_4ON_2Br_2$ =
Br_2C———C·CH_3
OC·NH·N
(S. 48). Vgl. a. MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **84**, 291.

1-Phenyl-4.4-dibrom-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid $C_{10}H_9N_3Br_2$ =
Br_2C———C·CH_3
HN:C·N(C_6H_5)·N
. *B.* Aus 1-Phenyl-4-brom-4.5-azi-3-methyl-Δ^2-pyrazolin
N<CBr———C·CH_3
C·N(C_6H_5)·N
(Syst. No. 3799) durch gelindes Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 132). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser sowie in verd. Mineralsäuren.

1-Benzyl-4.4-dibrom-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}ON_2Br_2$ = $\begin{array}{l}Br_2C \text{———} C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid oder bei der Einw. von Brom in Eisessig (Curtius, *J. pr.* [2] **85**, 60). — Krystalle (aus Ligroin). F: 81—83°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Ligroin in der Hitze, in Eisessig, Benzol, Äther und Chloroform in der Kälte, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-4-jod-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Jod-antipyrin $C_{11}H_{11}ON_2I$ = $\begin{array}{l}IC \text{====} C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin) *(S. 49).* — $2C_{11}H_{11}ON_2I + HI + I_2$. *B.* Aus 4-Jod-antipyrin und $^1/_2$ Mol Jod in wäßrig-alkoholischer Jodwasserstoffsäure (Emery, Palkin, *Am. Soc.* **38**, 2178). Rubinrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124° bis 125°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol. — $2C_{11}H_{11}ON_2I + HI + 2I_2$. *B.* Aus 4-Jod-antipyrin und 1 Mol Jod in wäßrig-alkoholischer Jodwasserstoffsäure (E., P.). Schokoladebraune Prismen (aus verd. Alkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $2C_{11}H_{11}ON_2I + HI + 3I_2$. *B.* Aus 4-Jod-antipyrin und $1^1/_2$ Mol Jod in wäßrig-alkoholischer Jodwasserstoffsäure (E., P.). Dunkelgrüne, nadelförmige Prismen (aus verd. Alkohol). F: 97—98°.

1-[4-Brom-phenyl]-4-jod-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}ON_2BrI$ = $\begin{array}{l}IC \text{====} C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[4-Brom-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) durch Einw. von Jod in Benzol bei 50—60° und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Soda-Lösung auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 254487; *C.* **1913** I, 197; *Frdl.* **11**, 919). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser; schwer löslich in verd. Säuren.

1-o-Tolyl-4-jod-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. 1-o-Tolyl-4-jod-5-amino-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{12}N_3I$ = $\begin{array}{l}IHC \text{———} C\cdot CH_3 \\ HN{:}C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}IC \text{———} C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid und überschüssigem Jod in siedender alkoholischer Lösung (Michaelis, Klappert, *A.* **397**, 151). — Nadeln (aus Wasser). F: 141°.

1-Phenyl-4-nitroso-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil bezw. 1-Phenyl-4-nitroso-5-anilino-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}ON_4$ = $\begin{array}{l}ON\cdot HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}ON\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. Vgl. hierzu 1-Phenyl-5-phenylimino-4-oximino-3-methyl-pyrazolin, S. 318.

1-Phenyl-4-nitroso-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Nitroso-antipyrin $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{array}{l}ON\cdot C \text{====} C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin) *(S. 50).* Liefert durch Kondensation mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in warmem Alkohol die Verbindung $\begin{array}{l}CH_3\cdot C \text{====} C\text{—}N{=}C \text{——} C\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \quad OC\cdot O\cdot N\end{array}$ (Syst. No. 4298) (A. Meyer, *C. r.* **152**, 1679; *A. ch.* [9] **1**, 294).

1-[3-Nitro-phenyl]-4-nitroso-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}O_4N_4$ = $\begin{array}{l}ON\cdot C \text{====} C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) und 1 Mol Natriumnitrit in essigsaurer Lösung in der Kälte (Michaelis, *A.* **378**, 302). — Grüne Krystalle. Beginnt bei 165° sich zu zersetzen und verpufft bei 188—190°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitroso-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}O_4N_4$ = $\begin{array}{l}ON\cdot C \text{====} C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Michaelis, *A.* **378**, 332). — Grüne Krystalle (aus Aceton + Petroläther). Verfärbt sich bei 176° und schmilzt bei 188—189°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure.

1-p-Tolyl-4-nitroso-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{13}O_2N_3$ =
$ON\cdot C$=====$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (A. MEYER, *C. r.* **152**, 1679; *A. ch.* [9] 1, 295). — Hellblaues Pulver. — Liefert bei der Kondensation mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in warmer alkoholischer Lösung die Verbindung
$CH_3\cdot C$=====C—N=C——$C\cdot C_6H_5$
$CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$ $OC\cdot O\cdot N$
(Syst. No. 4298).

1-[4-Acetamino-phenyl]-4-nitroso-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{14}O_3N_4$ =
$ON\cdot C$=====$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot N\cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[4-Acetamino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) bei der Einw. von Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung in der Kälte (MICHAELIS, *A.* **378**, 336). — Hellgrüne Nadeln (aus Aceton + Petroläther). Beginnt bei 235° sich zu verfärben und schmilzt unter Verpuffung bei 237°. Löslich in heißem Wasser und in Eisessig.

1-[4-Benzamino-phenyl]-4-nitroso-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{16}O_3N_4$ =
$ON\cdot C$=====$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **378**, 337). — Hellgrünes Krystallpulver (aus Eisessig + Äther). F: 214°.

1-[4-Benzolsulfamino-phenyl]-4-nitroso-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{16}O_4N_4S$ =
$ON\cdot C$=====$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$
bezw. desmotrope Formen (vgl. Antipyrin). Hellgrünes Pulver. F: 211° (Zers.) (MICHAELIS, *A.* **378**, 338). Läßt sich nicht unzersetzt in Lösung bringen.

4-Nitro-3(bezw. 5)-methyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_4H_5O_3N_3$ =
$O_2N\cdot HC$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot NH\cdot N$
bezw.
$O_2N\cdot C$=====$C\cdot CH_3$
$OC\cdot NH\cdot NH$
bezw. desmotrope Oxy-Formen (*S. 50*). *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin oder 5-Oxo-4-[2.4-dimethyl-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin in Eisessig bei ca. 45° bezw. ca. 30° (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 2653, 2661). — Prismen (aus Eisessig). F: 267° (Zers.) (B., H.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig 4.5-Dioxo-3-methyl-pyrazolidin und eine Verbindung von F: 238° (Zers.) (rötliche, goldglänzende Blättchen; schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und siedendem Wasser) (B., H.). Das Kaliumsalz liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in wäßr. Lösung unterhalb 0° 4-Brom-4-nitro-3-methyl-pyrazolon-(5) (WISLICENUS, GÖZ, *B.* **44**, 3495). Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig oder Acetanhydrid (B., H.). — $NH_4C_4H_4O_3N_3$. Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich bei 248° (B., H.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther, Chloroform und Ligroin (B., H.). — Hydrazinsalz $N_2H_5C_4H_4O_3N_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln (B., H.). — $KC_4H_4O_3N_3$. Goldgelbe Prismen oder Blättchen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (W., G.). Reagiert gegen Phenolphthalein neutral (B., H.). — Weitere Metallsalze: B., H.

1-Phenyl-4-nitro-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_9O_3N_3$ =
$O_2N\cdot HC$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen (*S. 50*). Eine kalte wäßrige Lösung des Kaliumsalzes liefert bei der Einw. von Brom 1-[4-Brom-phenyl]-4-brom-4-nitro-3-methyl-pyrazolon-(5) (WISLICENUS, GÖZ, *B.* **44**, 3492). — $KC_{10}H_8O_3N_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Aceton oder verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 250—255°.

1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-3-methyl-pyrazolon-(5), Pikrolonsäure $C_{10}H_8O_5N_4$ =
$O_2N\cdot HC$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen (*S. 51*). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung und in Natriumäthylat-Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1240; *C.* **1923** III, 1080.

Salze der Pikrolonsäure, Pikrolonate.

Pikrolonat einer Platinbase (Ergw. Bd. I, S. 245) $[Pt(C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5)_2][C_{10}H_7O_5N_4]_2$. Orangefarbene Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen (TSCHUGAJEW, CHLOPIN, *Z. anorg. Ch.* **86**, 254). Unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform und Äther.

Pikrolonat des 4-Amino-phenanthrens $C_{14}H_{11}N + C_{10}H_8O_5N_4$. Grüne Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach vorheriger Gelbfärbung bei 195° und zersetzt sich bei ca. 232° (SCHMIDT, HEINLE, *B.* **44**, 1502). — Pikrolonat der höherschmelzenden Form des 9-Amino-phenanthrens $C_{14}H_{11}N + C_{10}H_8O_5N_4$. Grüne Flocken. F: 230—231° (Zers.) (SCH., H.). — Pikrolonat des Tetramethylendiguanidins oder [δ-Amino-butyl]-diguanids (Ergw. Bd. III/IV, S. 421). Gelber Niederschlag. F: 278—279° (unkorr.; Zers.) (KIESEL, *Ж.* **47**, 906; *C.* **1916** I, 1018; *H.* **118** [1922], 281). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Pikrolonat des β-Amino-äthylalkohols $C_2H_7ON + C_{10}H_8O_5N_4$ *(S. 52)*. Erweicht bei 221° und schmilzt unter Zersetzung bei 225° (DARRAH, MCARTHUR, *Am. Soc.* **38**, 924; s. a. THIERFELDER, SCHULZE, *H.* **96**, 302). Unlöslich in Äther und in alkoholhaltigem Äther (TH., SCH.). — Pikrolonat des Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfids $C_3H_9NS + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Spieße. Zersetzt sich bei 187° (SCHNEIDER, *A.* **386**, 338). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrolonat des Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfoxyds $C_3H_9ONS + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbbraune Nädelchen. Zersetzt sich bei 205° (SCHN., *A.* **386**, 342). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrolonat des Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfons $C_3H_9O_2NS + C_{10}H_8O_5N_4$. Hellbraune Nadeln. Zersetzt sich bei 225° (SCHN., *A.* **386**, 345). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrolonat des β-Amino-diäthylsulfids $C_4H_{11}NS + C_{10}H_8O_5N_4$. Braungelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei 184° (SCHN., *A.* **386**, 340). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrolonat des β-Amino-diäthylsulfoxyds $C_4H_{11}ONS + C_{10}H_8O_5N_4$. Dunkelgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 190° (SCHN., *A.* **386**, 343). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrolonat des β-Amino-diäthylsulfons $C_4H_{11}O_2NS + C_{10}H_8O_5N_4$. Braungelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei 210° (SCHN., *A.* **386**, 347). — Pikrolonat des Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfids $C_4H_{11}NS + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbbraune Nadeln. F: 184—185° (nach vorherigem Sintern) (SCHN., *A.* **375**, 248). — Pikrolonat des Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfoxyds. Dunkelgelbe Spieße. Zersetzt sich bei 210° (SCHN., *A.* **386**, 344). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrolonat des Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfons $C_4H_{11}O_2NS + C_{10}H_8O_5N_4$. Braungelbes, mikrokrystallinisches Pulver. F: 216° (SCHN., *A.* **375**, 229). Schwer löslich in Alkohol. — Pikrolonat des Methyl-[δ-amino-butyl]-sulfids $C_5H_{13}NS + C_{10}H_8O_5N_4$. Kanariengelbe Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 172—174° (SCHN., KAUFMANN, *A.* **392**, 10). — Pikrolonat des Methyl-[δ-amino-butyl]-sulfoxyds $C_5H_{13}ONS + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Nädelchen. F: 195° (SCHN., KAU., *A.* **392**, 12). — Pikrolonat des Methyl-[δ-amino-butyl]-sulfons $C_5H_{13}O_2NS + C_{10}H_8O_5N_4$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 144°, zersetzt sich bei 205° (SCHN., KAU., *A.* **392**, 14). — Pikrolonat des N-Methyl-4-oxy-β-phenäthylamins. F: 234—235° (Zers.) (WALPOLE, *Soc.* **97**, 946). Unlöslich in Wasser. — Pikrolonat des N.N-Dimethyl-4-oxy-β-phenäthylamins (Hordenins) $C_{10}H_{15}ON + C_{10}H_8O_5N_4$. Goldgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 219—220° (SPÄTH, *M.* **42**, 265). — Pikrolonat des Dihydrosphingosins (Ergw. Bd. III/IV, S. 448) $C_{17}H_{37}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Nadeln. Erweicht bei 110° und schmilzt bei 120—121° (LEVENE, WEST, *J. biol. Chem.* **24**, 66). — Pikrolonat des Sphingosins (Ergw. Bd. III/IV, S. 448) $C_{17}H_{35}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Krystalle. F: 87—89° (L., W., *J. biol. Chem.* **24**, 64). Leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Methanol und Aceton, sehr schwer löslich in Äther. — Pikrolonat des Dimethyldesylamins $C_{16}H_{17}ON + C_{10}H_8O_5N_4$. Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 174°; zersetzt sich bei 180° (RABE, *B.* **45**, 2169). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Pikrolonate des Glycins: $C_2H_5O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. *B.* Aus Glycin und Pikrolonsäure in siedendem Wasser (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **12**, 132). Prismen (aus Wasser). F: 214—215° (Zers.). 100 cm³ Wasser lösen bei 20—23° ca. 1 g (L., v. SL., *J. biol. Chem.* **12**, 130). — $2C_2H_5O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$ (?). *B.* Durch kurzes Kochen von Glycin mit $^1/_2$ Mol Pikrolonsäure in verd. Alkohol (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **78**, 151; vgl. jedoch L., v. SL.). Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol), die nach dem Trocknen hellgelb werden. Schmilzt bei ca. 205° (unkorr.) und zersetzt sich gegen 208° (unkorr.) (A., W.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leichter in der Wärme, unlöslich in Äther, Chloroform und Aceton (A., W.). — Pikrolonate des d-Alanins: $C_3H_7O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: gegen 215° (unkorr.) (ABD., W., *H.* **78**, 154), 214° (Zers.) (LEV., v. SL., *J. biol. Chem.* **12**, 131). 100 cm³ Wasser lösen bei 20—23° 1,6 g (LEV., v. SL.); leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser und verd. Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton und Chloroform (ABD., W.). $[\alpha]_D^{20}$: +11,1° (Alkohol; p = 3,4) (ABD., W.), +12,4° (Alkohol; p = 8) (LEV., v. SL.). — $2C_3H_7O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf gegen 145° (unkorr.) (ABD., W.). — Pikrolonat des dl-Alanins $C_3H_7O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Prismen. F: 216° (Zers.) (LEV., v. SL.). 100 cm³ Wasser lösen bei 20—23° 1 g, 100 cm³ Alkohol 2,9 g. — Pikrolonat des d-Arginins $C_6H_{14}O_2N_4 + C_{10}H_8O_5N_4$ *(vgl. S. 54)*. Zersetzt sich bei 232° (HEYL, *Am. Soc.* **41**, 681). — Dipikrolonat des dl-Ornithins $C_5H_{12}O_2N_2 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. F: 235—236° (KOSSEL, WEISS, *H.* **68**, 162). — Pikrolonat des d-Valins $C_5H_{11}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Ein

aus optisch unreinem d-Valin ($[\alpha]_D^{20}$: $+23^0$ in salzsaurer Lösung) erhaltenes Präparat schmolz zwischen 170° und 180°, löste sich in Wasser von ca. 20° zu 1,2% und zeigte $[\alpha]_D^{20}$: $+29,2^0$ (Alkohol; p = 5,6) (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **12**, 130, 136). — Pikrolonat des dl-Valins $C_5H_{11}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Schmilzt und zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 150° (LEV., v. SL.). 100 cm³ Wasser lösen bei ca. 20° 0,8 g; leicht löslich in warmem Alkohol. — Pikrolonat des l-Leucins $C_6H_{13}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Rhombenförmige Krystalle. F: 150° (geringe Zers.) (LEV., v. SL.). 100 cm³ Wasser lösen bei 20—23° 0,55 g; leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: $+19,6^0$ (Alkohol; p ≐ 7,2). — Pikrolonat des dl-Leucins $C_6H_{13}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Grünlichgelbe Prismen (aus Alkohol). Beginnt bei 130° zu erweichen und schmilzt gegen 150° (Zers.) (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **78**, 155); zersetzt sich sofort beim Eintauchen in ein auf 150° erwärmtes Bad (LEV., v. SL.). 100 cm³ Wasser lösen bei ca. 20—23° 0,5 g (LEV., v. SL.); leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (ABD., W.; LEV., v. SL.). — Pikrolonat des d-Isoleucins $C_6H_{13}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Prismen. Schmilzt unscharf bei 170° (LEV., v. SL.). 100 cm³ Wasser lösen bei 20—23° 0,6 g; leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: $+32,8^0$ (Alkohol; p = 6,5). — Pikrolonat des l-Phenylalanins $C_9H_{11}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Ein aus optisch unreinem l-Phenylalanin ($[\alpha]_D^{20}$: $-26,7^0$ in wäßr. Lösung) erhaltenes Präparat bildet gelbe und orangefarbene Stäbchen und Prismen, schmilzt bei 208° (Zers.), löst sich in Wasser bei 20—23° zu 0,34% und zeigt $[\alpha]_D^{20}$: $+22,8^0$ (Alkohol; p = 6,4) (LEV., v. SL.). — Pikrolonat des dl-Phenylalanins $C_9H_{11}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$ *(S. 54)*. Prismen. Zersetzt sich bei 211—212° (LEV., v. SL.). 100 cm³ Wasser lösen bei ca. 20° 0,12 g, 100 cm³ Alkohol 0,81 g. — Pikrolonat der dl-Asparaginsäure $C_4H_7O_4N + C_{10}H_8O_5N_4$. Prismen. Schwärzt sich bei 130° (LEV., v. SL.). Bei 20—30° lösen 100 cm³ Alkohol 1,16 g, 100 cm³ Wasser 1,7 g. — Pikrolonat der d-Glutaminsäure $C_5H_9O_4N + C_{10}H_8O_5N_4$. Krystalle. F: 183—184° (Zers.) (LEV., v. SL.). Leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: $+8,5^0$ (Wasser; p = 2). — Pikrolonat der dl-Glutaminsäure $C_5H_9O_4N + C_{10}H_8O_5N_4$. Nadeln. F: 183—184° (Zers.) (LEV., v. SL.). Bei 20—23° lösen 100 cm³ Wasser 2,37 g, 100 cm³ Alkohol 3,86 g. — Pikrolonat des dl-Serins $C_3H_7O_3N + C_{10}H_8O_5N_4$. Wird oberhalb 200° dunkel und zersetzt sich bei 265° (LEV., v. SL.). 100 cm³ Wasser lösen bei ca. 20—23° 1,0 g. — Pikrolonat des l-Tyrosins $C_9H_{11}O_3N + C_{10}H_8O_5N_4$. Stäbchen. Schwärzt sich unter Sintern bei 260° (LEV., v. SL.). 100 cm³ Wasser lösen bei ca. 20° 0,29 g. Leicht löslich in Alkohol.

Pikrolonat des 2-Methoxy-6-[β-methylamino-äthyl]-piperonylsäurenitrils. Hellgelbes Pulver (aus Alkohol). F: ca. 232° (Zers.) (RABE, MCMILLAN, *A.* **377**, 240). — Pikrolonat des 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolins. Hellgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 260° (Zers.) (PICTET, SPENGLER, *B.* **44**, 2034). — Pikrolonat des 4.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins $C_{11}H_{15}N + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 204—205° (EWINS, KING, *Soc.* **103**, 111). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — Pikrolonat des 9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazols $C_{13}H_{17}N + C_{10}H_8O_5N_4$. Hellgelbe Nadeln. F: 174—175° (SCHMIDT, SIGWART, *B.* **45**, 1785). — Pikrolonat des Propyl-α-pyrrolidyl-ketons $C_8H_{15}ON + C_{10}H_8O_5N_4$. Nadeln und Stäbchen (aus Wasser). F: 128—129° (HESS, EICHEL, UIBRIG, *B.* **50**, 359). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Benzol in der Kälte, fast unlöslich in Äther. — Pikrolonat des N-Methyl-α-pyridons $C_6H_7ON + C_{10}H_8O_5N_4$. Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (NEUNDLINGER, CHUR, *J. pr.* [2] **89**, 473). — Pikrolonat des 4-Benzoyl-chinolins. Dunkelgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 174° (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1030). — Pikrolonat des 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylesters. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (Zers.) (RA., *B.* **45**, 2171). — Pikrolonat des β-Oxo-β-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-isobuttersäureäthylesters. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 136° (RA., PA., *B.* **46**, 1034; Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 268830; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 980). — Pikrolonat des N-{β-Oxo-β-[chinolyl-(4)]-äthyl}-cincholoiponäthylesters $C_{22}H_{28}O_3N_2 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. Rotbraune Krystalle. F: 146—147° (RABE, PASTERNACK, KINDLER, *B.* **50**, 155). — Dipikrolonat des l-Nicotins $C_{10}H_{14}N_2 + 2C_{10}H_8O_5N_4$[1]). Gelbe Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 223° (SPALLINO, *G.* **43** II, 486 Anm.). Löslich in Wasser mit gelber Farbe. — Pikrolonat des 1-Anilino-2-phenyl-benzimidazols $C_{19}H_{15}N_3 + C_{10}H_8O_5N_4$. Blaßgrüne Prismen. Zersetzt sich bei ca. 220° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 44). Unlöslich in Wasser und Äther. — Pikrolonat des 4(bezw. 5)-[β-Oxy-äthyl]-imidazols $C_5H_8ON_2 + C_{10}H_8O_5N_4$. Hellgelbe Nadeln. F: 264° (Zers.) (WINDAUS, OPITZ, *B.* **44**, 1724). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1-[2-Nitro-phenyl]-4-nitro-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}O_5N_4$ =

$$\begin{array}{l} O_2N\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$$

bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[2-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) und Salpetersäure unterhalb 60° (MICHAELIS, *A.* **378** 321). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 244°. Schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, leichter in Eisessig.

---

1) Vgl. dazu S. 31 Anm. 1.

1 - [3 - Nitro - phenyl] - 4 - nitro - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5) $C_{11}H_{10}O_5N_4$ =
$O_2N \cdot C$═══$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N \cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) und konz. Salpetersäure in der Wärme (MICHAELIS, *A.* **378**, 302). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 203° unter Verpuffung. Löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

1 - [4 - Nitro - phenyl] - 4 - nitro - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5) $C_{11}H_{10}O_5N_4$ =
$O_2N \cdot C$═══$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N \cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-4-nitro-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 115—120° und nachfolgendes Kochen mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **378**, 333, 334). Bei der Einw. von Salpetersäure auf 1-[4-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) oder von Salpeterschwefelsäure auf Antipyrin (M.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 276°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkohol.

1 - Phenyl - 4 - nitro - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5) - [4 - methylnitrosamino - anil]
$C_{18}H_{18}O_3N_6$ =
$O_2N \cdot C$═══$C \cdot CH_3$
$ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N : C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-methylnitrosamino-anil] in alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas Essigsäure beim Einleiten von nitrosen Gasen (MICHAELIS, *A.* **385**, 83). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren mit gelber Farbe. — $C_{18}H_{18}O_3N_6$+HI. Braunrote Nadeln (aus Wasser). F: 192°.

1 - [4 - Nitro - phenyl] - 4 - nitro - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5) - anil $C_{17}H_{15}O_4N_5$ =
$O_2N \cdot C$═══$C \cdot CH_3$
$C_6H_5 \cdot N : C \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N \cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-4-nitro-3-methyl-pyrazol beim Erhitzen mit überschüssigem Dimethylsulfat auf 115—120° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit überschüssigem Anilin bei 130° (MICHAELIS, *A.* **378**, 349). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 192°. Löslich in Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Salzsäure.

1 - Benzyl - 4 - nitro - 3 - methyl - pyrazolon - (5) $C_{11}H_{11}O_3N_3$ =
$O_2N \cdot HC$———$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Benzyl-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin in Eisessig durch Einw. von kalter konzentrierter Salpetersäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 57). Das Silbersalz entsteht aus 1-Benzyl-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin beim Kochen mit Silbernitrat in Eisessig (C.). — Säulen (aus Alkohol). F: 144—145° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig in der Wärme, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in heißem Ligroin, sehr schwer in Wasser. Löst sich in Alkalilaugen und Ammoniak mit gelber Farbe; unlöslich in Säuren. — Das Silbersalz liefert beim Erwärmen mit Anilin die Verbindung $AgC_{23}H_{22}O_3N_5$ (s. u.). — $AgC_{11}H_{10}O_3N_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 245—246°. Sehr schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln.

Verbindung $C_{23}H_{23}O_3N_5$ =
$HO \cdot (C_6H_5 \cdot NH)_2N : C$———$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N$
(?). *B.* Als Silbersalz aus dem Silbersalz des 1-Benzyl-4-nitro-3-methyl-pyrazolons-(5) beim Erwärmen mit Anilin (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 58). — $AgC_{23}H_{22}O_3N_5$. Gelbe Krystalle. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird Anilin unter Rückbildung des Ausgangsmaterials abgespalten.

1 - Benzyl - 4 - nitro - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5) $C_{12}H_{13}O_3N_3$ =
$O_2N \cdot C$═══$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-Benzyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,38) (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 70). — Prismen (aus Alkohol). F: 161—162°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin sowie in Alkalilaugen.

4-Brom-4-nitro-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_4H_4O_3N_3Br$ =
$O_2N \cdot BrC$———$C \cdot CH_3$
$OC \cdot NH \cdot N$
. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf das Kaliumsalz des 4-Nitro-3(bezw. 5)-methyl-pyrazolons-(5 bezw. 3) in wäßr. Lösung bei 0° (WISLICENUS, GÖZ, *B.* **44**, 3495). — Gelbliche Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 84—85° (Zers.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. Beim Erhitzen in Xylol erfolgt Abspaltung von Stickoxyd und Brom.

1-[4-Brom-phenyl]-4-brom-4-nitro-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_7O_3N_3Br_2$ =
$O_2N\cdot BrC$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N$
. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Brom auf das Kaliumsalz des 1-Phenyl-4-nitro-3-methyl-pyrazolons-(5) in kalter wäßriger Lösung (WISLICENUS, GÖZ, *B.* **44**, 3492). — Dunkelgelbe Prismen (aus Petroläther). F: ca. 85° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder bei anhaltendem Erwärmen in Lösungsmitteln 1-[4-Brom-phenyl]-4.5-dioxo-3-methyl-pyrazolin.

1.2.3-Trimethyl-pyrazolthion-(5) $C_6H_{10}N_2S$ =
HC═══$C\cdot CH_3$
$SC\cdot N(CH_3)\cdot N\cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Thiopyrin). *B.* Aus dem Chlorid oder Jodid des 5-Chlor-1.2.3-trimethyl-pyrazoliumhydroxyds bei der Einw. von Natriumhydrosulfid oder Natriumsulfid in alkoh. Lösung (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2110). — Krystalle mit $1^1/_2H_2O$ (aus Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln). Schmilzt wasserhaltig bei 83°, wasserfrei bei 147°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung das Anhydrid des 5-Sulfo-1.2.3-trimethyl-pyrazoliumhydroxyds (Syst. No. 3707). Gibt mit Methyljodid 5-Methylmercapto-1.2.3-trimethyl-pyrazoliumjodid (S. 100). — Die wäßr. Lösung färbt sich mit schwefliger Säure gelb. — $C_6H_{10}N_2S + HCl$. Prismen, die an der Luft zerfließen. — $C_6H_{10}N_2S + HI$. Nadeln. F: 168°. — $2C_6H_{10}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraunes Pulver. Zersetzt sich gegen 320°.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5), Thiopyrin $C_{11}H_{12}N_2S$ =
HC═══$C\cdot CH_3$
$SC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$
bezw.
HC———$C\cdot CH_3$
C<S>$N\cdot CH_3$ ($N(C_6H_5)$)
(S. 56). Liefert bei kurzem Erwärmen mit Methyljodid oder beim Kochen mit Methyljodid in alkoh. Lösung 1-Phenyl-5-methylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid *(Hptw. Bd. XXIII, S. 361)* (MICHAELIS, *A.* **320**, 13). — Physiologisches Verhalten: KOBERT, *C.* **1912** I, 508.

1-[2-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) $C_{11}H_{11}O_2N_3S$ =
HC═══$C\cdot CH_3$
$SC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Thiopyrin). *B.* Aus 1-[2-Nitro-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid und Kaliumsulfid in Alkohol + Chloroform auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **378**, 322). — Rote Krystalle. F: 190°. Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{11}O_2N_3S + HCl$. Krystalle. F: 125°. Leicht zersetzlich. — $C_{11}H_{11}O_2N_3S + HI$. Gelbe Krystalle. F: 152°. — $2C_{11}H_{11}O_2N_3S + 2HCl + PtCl_4$. Tiefrot. Zersetzt sich bei 230°. Läßt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren.

1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) $C_{11}H_{11}O_2N_3S$ =
HC═══$C\cdot CH_3$
$SC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Thiopyrin). *B.* Aus 1-[3-Nitro-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid und Kaliumsulfid in Alkohol + Chloroform auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **378**, 311). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 204°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther. — $C_{11}H_{11}O_2N_3S + HCl$. Nadeln. F: 147°. Zersetzt sich an der Luft und in wäßr. Lösung. — $C_{11}H_{11}O_2N_3S + HI$. Gelbe Krystalle. F: 185°. Leicht zersetzlich. — $2C_{11}H_{11}O_2N_3S + 2HCl + PtCl_4$. Rotes Pulver. F: 225°. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

1-[4-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) $C_{11}H_{11}O_2N_3S$ =
HC═══$C\cdot CH_3$
$SC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Thiopyrin). *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid bei der Einw. von Natriumsulfid in heißer wäßriger Lösung (MICHAELIS, *A.* **378**, 340). — Rote Krystalle (aus Wasser). F: 241°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser. — $C_{11}H_{11}O_2N_3S + HCl$. Gelbe Krystalle. Schmilzt unscharf bei 175°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Aufbewahren oder Lösen in Wasser.

1-[2-Amino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) $C_{11}H_{13}N_3S$ =
HC═══$C\cdot CH_3$
$SC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N\cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Thiopyrin). *B.* Aus 1-[2-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **378**, 324). — Krystalle (aus Chloroform + Benzol). F: 172°. Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol. — Chloroplatinat. Roter Niederschlag. Zersetzt sich bei 300°.

1-[3-Amino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) $C_{11}H_{13}N_3S$ =
HC═══C·CH_3
SC·N(C_6H_4·NH_2)·N·CH_3
bezw. desmotrope Form (vgl. Thiopyrin). *B.* Aus 1-[3-Nitro-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid und Kaliumhydrosulfid in wäßr. Lösung (MICHAELIS, *A.* **378**, 311). Aus 1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (M., *A.* **378**, 314). — Krystalle (aus Chloroform + Benzol). F: 199°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. — $C_{11}H_{13}N_3S + HCl$. Nadeln. F: 226°. — $2C_{11}H_{13}N_3S + 2HCl + PtCl_4$. Amorphes, rotes Pulver. Fast unlöslich.

1-[4-Amino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) $C_{11}H_{13}N_3S$ =
HC═══C·CH_3
SC·N(C_6H_4·NH_2)·N·CH_3
bezw. desmotrope Form (vgl. Thiopyrin). *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **378**, 344). — Krystalle (aus Wasser). F: 255—256°. Löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{11}H_{13}N_3S + 2HCl$. Krystalle, die sehr leicht Chlorwasserstoff abgeben.

1-[4-Acetamino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) $C_{13}H_{15}ON_3S$ =
HC═══C·CH_3
SC·N(C_6H_4·NH·CO·CH_3)·N·CH_3
bezw. desmotrope Form (vgl. Thiopyrin). *B.* Aus 1-[4-Amino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) und Acetanhydrid (MICHAELIS, *A.* **378**, 345). — Nadeln (aus Wasser). F: 271°. Löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

1-[4-Benzamino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) $C_{18}H_{17}ON_3S$ =
HC═══C·CH_3
SC·N(C_6H_4·NH·CO·C_6H_5)·N·CH_3
bezw. desmotrope Form (vgl. Thiopyrin). *B.* Aus 1-[4-Amino-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MICHAELIS, *A.* **378**, 345). — Krystalle. F: 265°. Löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser.

4-Brom-1.2.3-trimethyl-pyrazolthion-(5) $C_6H_9N_2BrS$ =
BrC═══C·CH_3
SC·N(CH_3)·N·CH_3
bezw. desmotrope Form (vgl. Thiopyrin). *B.* Aus 5(bezw. 3)-Chlor-4-brom-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol durch Einw. von Methyljodid und Behandeln des entstandenen Jodmethylats mit Natriumhydrosulfid oder Natriumsulfid in alkoh. Lösung (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2111). — Nadeln (aus Wasser). F: 221°.

1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) $C_{11}H_{10}O_4N_4S$ =
O_2N·C═══C·CH_3
SC·N(C_6H_4·NO_2)·N·CH_3
bezw. desmotrope Form (vgl. Thiopyrin). *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-4-nitro-3-methyl-pyrazol mit Dimethylsulfat und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumhydrosulfid-Lösung (MICHAELIS, *A.* **378**, 342). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 240°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser, schwer in Eisessig.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-selenopyrazolon-(5), **Selenopyrin** $C_{11}H_{12}N_2Se$ =
HC═══C·CH_3
SeC·N(C_6H_5)·N·CH_3
bezw.
HC——C·CH_3
C<Se, N(C_6H_5)>N·CH_3
(*S. 59*). Liefert beim Erhitzen mit Methylenjodid im Rohr auf 110° Se.Se'-Methylen-bis-[1-phenyl-5-selen-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid] (S. 102); reagiert analog mit Äthylenbromid (MICHAELIS, DUNTZE, *A.* **404**, 36 Anm.). — Physiologische Wirkung: KOBERT, *C.* **1912** I, 508.

3. Oxo-Verbindungen $C_5H_8ON_2$.

1. *6-Oxo-3-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin, 3-Methyl-pyridazinon-(6)* $C_5H_8ON_2$ =
H_2C·C(CH_3):N
H_2C—CO—NH
(*S. 62*). Kp: 267° (WOLFF, *A.* **394**, 98). — Das Hydrat liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 170—180° n-Valeriansäure.

1-o-Tolyl-3-methyl-pyridazinon-(6) $C_{12}H_{14}ON_2$ =
H_2C·C(CH_3):N
H_2C—CO—N·C_6H_4·CH_3
. *B.* Aus Lävulinsäure-o-tolylhydrazon beim Erhitzen auf 160—170° (MUNGIOLI, *G.* **45** II, 300). — Prismen. F: 65°. Kp: 330—340° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

1-p-Tolyl-3-methyl-pyridazinon-(6) $C_{12}H_{14}ON_2$ = $H_2C\cdot C(CH_3):N$ / H_2C—CO—$N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Lävulinsäure-p-tolylhydrazon beim Erhitzen auf 160—170° (MUNGIOLI, *G.* 45 II, 301). — Blättchen. F: 59°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Wasser.

1-Benzyl-3-methyl-pyridazinon-(6) $C_{12}H_{14}ON_2$ = $H_2C\cdot C(CH_3):N$ / H_2C—CO—$N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Lävulinsäureäthylester und Benzylhydrazin beim Erwärmen auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] 85, 53). — Nadeln (aus Ligroin). F: 56—57°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Äther, Chloroform und heißem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin. Löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Salzsäure.

1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-3-methyl-pyridazinon-(6) $C_{13}H_{16}ON_2$ = $H_2C\cdot C(CH_3):N$ / H_2C—CO—$N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von (nicht näher beschriebenem) Lävulinsäure-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] (MUNGIOLI, *G.* 45 II, 301). — Prismen. F: 81°. Zersetzt sich bei 160—170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in siedendem Wasser.

1-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-3-methyl-pyridazinon-(6) $C_{14}H_{18}ON_2$ = $H_2C\cdot C(CH_3):N$ / H_2C—CO—$N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von (nicht näher beschriebenem) Lävulinsäure-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon] (MUNGIOLI, *G.* 45 II, 302). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Nadeln. F: 72°. Zersetzt sich bei 160—170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in siedendem Wasser.

1-[2.4-Dimethyl-benzyl]-3-methyl-pyridazinon-(6) $C_{14}H_{18}ON_2$ = $H_2C\cdot C(CH_3):N$ / H_2C—CO—$N\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzylhydrazin beim Schütteln mit Lävulinsäure und Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] 85, 154). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 79,5°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

1-Piperonyl-3-methyl-pyridazinon-(6) $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = $H_2C\cdot C(CH_3):N$ / H_2C—CO—$N\cdot CH_2\cdot C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$. *B.* Aus Piperonylhydrazin und Lävulinsäureäthylester bei längerem Erhitzen auf 70—80° (CURTIUS, *J. pr.* [2] 85, 475). — Nadeln (aus Wasser). F: 101°. Löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin.

2. ***3-Oxo-4-methyl-2.3.4.5-tetrahydro-pyridazin, 4-Methyl-pyridazinon-(3)*** $C_5H_8ON_2$ = $H_2C\cdot CH:N$ / $CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot NH$. *B.* Aus β-Formyl-isobuttersäure-äthylester beim Behandeln mit Hydrazinhydrat (BLAISE, *C. r.* 153, 73). — F: 66°. Kp_{18}: 134—136°.

2-Phenyl-4-methyl-pyridazinon-(3) $C_{11}H_{12}ON_2$ = $H_2C\cdot CH:N$ / $CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Formyl-isobuttersäure-phenylhydrazon durch Destillation unter vermindertem Druck (BLAISE, *C. r.* 153, 73). — F: 42°. Kp_{12}: 183—185°.

3. ***5(bezw. 3)-Oxo-3.4(bezw. 4.5)-dimethyl-pyrazolin, 3.4(bezw. 4.5)-Dimethyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_5H_8ON_2$ = $CH_3\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C$══$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. 1-Phenyl-5-amino-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{13}N_3$ = $CH_3\cdot HC$———$C\cdot CH_3$ / $HN:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $H_2N.C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ (*S. 64*). *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäurenitril durch Behandeln mit Phenylhydrazin und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (MOHR, *J. pr.* [2] 90, 229; vgl. a. VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 815). Entsteht in analoger Weise aus β-Imino-α-methyl-buttersäurenitril (M.). — Prismen oder Blättchen (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 105—106° (M.). Kp_{753}: 336—338° (korr.); Kp_{20}: 206,5° (M.). Löslich in Benzol und Eisessig; Löslichkeit

in kaltem Wasser: ca. 0,4 g in 100 cm^3 (M.). Unlöslich in Alkalilaugen, etwas löslich in Ammoniak, leicht in verdünnter kalter Salzsäure. — Verfärbt sich nur langsam an der Luft. Beim Diazotieren in kalter Salzsäure oder Schwefelsäure mit Natriumnitrit färbt sich die Lösung sofort gelb, bisweilen unter Abscheidung eines gelben Niederschlags; die saure Diazo-Lösung kuppelt mit alkal. β-Naphthol-Lösung unter Bildung von [Naphthol-(2)]-⟨1azo5⟩-[1-phenyl-3.4-dimethyl-pyrazol] (Syst. No. 3784); beim Übersättigen der Diazo-Lösung mit Natronlauge erhält man eine braune Lösung, die mit β-Naphthol nur sehr langsam reagiert, ihre Kupplungsfähigkeit aber beim Ansäuern unter Gelbfärbung wiedergewinnt; kocht man die saure, mit Wasser verdünnte Diazo-Lösung kurze Zeit, so erhält man Dimethylpyrazobenzotriazin $\begin{matrix} CH_3\cdot C:N—N\cdot C_6H_4 \\ CH_3\cdot C:C—N:N \end{matrix}$ (Syst. No. 4024) und wenig 1-Phenyl-3.4-dimethylpyrazol(?) (M., *J. pr.* [2] **90**, 232, 510, 521, 526). Liefert mit Benzaldehyd in Eisessig 1-Phenyl-5-benzalamino-3.4-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3712) (M., *J. pr.* [2] **90**, 235). — $C_{11}H_{13}N_3 + HCl + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + wasserhaltigem Äther). F: 70—71°. Verliert das Krystallwasser im Vakuumexsiccator und schmilzt dann bei 155°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln. F: 190°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $2C_{11}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln oder dunkelbraune Prismen. F: 192—193° (Zers.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137°. Verpufft auf dem Platinblech. Schwer löslich in Wasser.

1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5)-benzimid bezw. **1-Phenyl-5-benzamino-3.4-dimethyl-pyrazol** $C_{18}H_{17}ON_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC——C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C——C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid beim Verreiben mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Mohr, *J. pr.* [2] **90**, 235). — Nadeln (aus Benzol). F: 196°. Löslich in kalter verdünnter Schwefelsäure.

1-o-Tolyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{14}ON_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC——C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-Methyl-acetessigester und o-Tolylhydrazin beim Erhitzen auf 130° (Michaelis, *A.* **378**, 170). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser; leicht löslich in wäßr. Alkalien (M.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: Rosanow, Ж. **48**, 1234; *C.* **1923** III, 1080. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 130° 1-o-Tolyl-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol (M.).

1-[4-Amino-phenyl]-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{13}ON_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC——C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man kondensiert 4-Nitrophenylhydrazin mit α-Methyl-acetessigester und reduziert das entstandene (nicht näher beschriebene) 1-[4-Nitro-phenyl]-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) mit Zinn und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1146; vgl. a. H. F., D. R. P. 214716; *C.* **1909** II, 1510; *Frdl.* **9**, 959). — Krystalle. F: 232°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Löst sich leicht in verd. Säuren und Alkalien.

1-[4-Methylamino-phenyl]-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{15}ON_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC——C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3)\cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-[4-(Methyl-acetyl-amino)-phenyl]-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) durch Verseifen (Höchster Farbw., D. R. P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1146). — Blättchen oder Nadeln mit 1 H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei 108—110° (Zers.). Leicht löslich in verd. Natronlauge.

1-[4-Dimethylamino-phenyl]-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{17}ON_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC——C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-Methyl-acetessigester und 4-Dimethylamino-phenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1146). — F: 199—200° (unscharf). Leicht löslich in Chloroform und Alkohol sowie in Säuren und Alkalilaugen. — Färbt sich am Licht rötlich.

1-[4-Acetamino-phenyl]-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC——C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N[C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]\cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäureäthylester und 4-Acetamino-phenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1146). — Krystalle. F: 272—273°. Schwer löslich in Wasser. Löst sich leicht in verd. Natronlauge.

1-[4-(Methyl-acetyl-amino)-phenyl]-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{17}O_2N_3$ =
$CH_3 \cdot HC$————$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3] \cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäureäthylester und (nicht näher beschriebenem) 4-[Methyl-acetyl-amino]-phenyl-hydrazin in schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1146). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig gegen 80°, wasserfrei bei 162°. Leicht löslich in verd. Natronlauge.

1-[4-Amino-phenyl]-2.3.4-trimethyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{15}ON_3$ =
$CH_3 \cdot C$════$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot N \cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-2.3.4-trimethyl-pyrazolon-(5) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1146). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 225—227°.

1-[4-Methylamino-phenyl]-2.3.4-trimethyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{17}ON_3$ =
$CH_3 \cdot C$════$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[4-(Methyl-acetyl-amino)-phenyl]-2.3.4-trimethyl-pyrazolon-(5) durch Verseifen (Höchster Farbw., D. R. P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1146). — F: 168°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

1-[4-Dimethylamino-phenyl]-2.3.4-trimethyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{19}ON_3$ =
$CH_3 \cdot C$════$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \cdot N \cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[4-Amino-phenyl]-2.3.4-trimethyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol auf 90—100° (Höchster Farbw., D. R. P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1146). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 140°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform. Löst sich leicht in verd. Säuren. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rote Färbung.

1-[4-Sulfomethylamino-phenyl]-2.3.4-trimethyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{17}O_4N_3S$ =
$CH_3 \cdot C$════$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H) \cdot N \cdot CH_3$
[1]) bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[4-Amino-phenyl]-2.3.4-trimethyl-pyrazolon-(5) beim Behandeln mit einer warmen wäßrigen Lösung von Formaldehyd und Natriumdisulfit (Höchster Farbw., D. R. P. 254711; *C.* **1913** I, 349; *Frdl.* **11**, 915). — Natriumsalz. Krystalle (aus 90%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton.

1-[4-(Methyl-acetyl-amino)-phenyl]-2.3.4-trimethyl-pyrazolon-(5) $C_{15}H_{19}O_2N_3$ =
$CH_3 \cdot C$════$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3] \cdot N \cdot CH_3$
bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[4-(Methyl-acetyl-amino)-phenyl]-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) und Methyljodid in Lösung bei 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 238256; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 1146). — F: 139—140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, kaum in Äther und Ligroin.

4. ***2-Oxo-4.5-dimethyl-Δ⁴-imidazolin, 4.5-Dimethyl-imidazolon-(2)***
$C_5H_8ON_2$ = $CH_3 \cdot C \cdot NH$ / $CH_3 \cdot C \cdot NH$ >CO bezw. desmotrope Oxy-Form *(S. 68)*. *B.* Aus 2.6-Dioxy-4-(α-äthoxy-äthyl)-pyrimidin (Syst. No. 3636) durch Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure auf 130—140° (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **38**, 1851; **39**, 1715). — Platten oder Prismen (aus Wasser).

1.3-Diacetyl-4.5-dimethyl-imidazolon-(2) $C_9H_{12}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot C \cdot N(CO \cdot CH_3)$ / $CH_3 \cdot C \cdot N(CO \cdot CH_3)$ >CO *(S. 68)*. Prismen (aus Alkohol). F: 115—116° (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **39**, 1717).

4.5-Dimethyl-imidazolthion-(2) bezw. **2-Mercapto-4.5-dimethyl-imidazol** $C_5H_8N_2S$ = $CH_3 \cdot C \cdot NH$ / $CH_3 \cdot C \cdot NH$ >CS bezw. $CH_3 \cdot C$—N / $CH_3 \cdot C \cdot NH$ >C·SH *(S. 68)*. Liefert beim Behandeln mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad 4.5-Dimethyl-imidazol (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 233).

[1]) Vgl. hierzu Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

4. Oxo-Verbindungen $C_6H_{10}ON_2$.

1. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-methyl-4-äthyl-pyrazolin, 3(bezw. 5)-Methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_6H_{10}ON_2$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot HC\text{———}C\cdot CH_3\\ \quad OC\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot C\text{===}C\cdot CH_3\\ \quad OC\cdot NH\cdot NH\end{array}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-[4-Nitro-phenyl]-3-methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{13}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot HC\text{————}C\cdot CH_3\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Nitro-phenylhydrazin und α-Äthyl-acetessigester (Höchster Farbw., D. R. P. 217558; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 960).

1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. **1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-äthyl-pyrazol** $C_{12}H_{15}N_3$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot HC\text{————}C\cdot CH_3\\ HN:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot C\text{————}C\cdot CH_3\\ H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus dem Phenylhydrazon des α-Äthyl-acetessigsäurenitrils beim Kochen mit verd. Salzsäure (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 239, 240). — Prismen oder Tafeln (aus Äther); F: 53°. Tafeln mit $^1/_6$ C_6H_6 (aus Benzol); F: 91°. Kp_{14}: 198°; Kp_{20}: 212°; Kp_{763}: 341—343° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol. Über Löslichkeit der nichtkrystallisierten Base in Wasser, verd. Alkalilaugen, Erdalkalihydroxyd-Lösungen, Ammoniak und Hydrazinhydrat-Lösung vgl. M., *J. pr.* [2] **90**, 242. — Ist an der Luft sehr beständig. Verhält sich beim Diazotieren analog 1-Phenyl-5-amino-3.4-dimethyl-pyrazol (S. 224) (M., *J. pr.* [2] **90**, 243, 532). — $C_{12}H_{15}N_3 + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 194—195°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Über Verbindungen mit Silbernitrat vgl. M., *J. pr.* [2] **90**, 244.

1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5)-benzimid bezw. **1-Phenyl-5-benzamino-3-methyl-4-äthyl-pyrazol** $C_{19}H_{19}ON_3$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot HC\text{————}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot C\text{————}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5)-imid beim Erwärmen mit Benzoylchlorid in Benzol (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 247). — Blättchen (aus Alkohol). F: 233°.

1-[4-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{15}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot C\text{=====}C\cdot CH_3\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-3-methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) durch Einw. von Dimethylsulfat (Höchster Farbw., D. R. P. 217558; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 960). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 129° bis 131°.

2-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-3-brommethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{14}O_3N_3Br$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot C\text{=====}C\cdot CH_2Br\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Durch Einw. von Brom auf 1-[4-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) in Chloroform und nachfolgende Behandlung mit Soda-Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 217558; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 960; vgl. a. H. F., D. R. P. 206637; *C.* **1909** I, 806; *Frdl.* **9**, 957). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 163—165°. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 120° 2-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-3-oxymethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5).

2. ***5(bezw. 3)-Oxo-4-methyl-3(bezw. 5)-äthyl-pyrazolin, 4-Methyl-3(bezw. 5)-äthyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_6H_{10}ON_2$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{———}C\cdot C_2H_5\\ \quad OC\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{===}C\cdot C_2H_5\\ \quad OC\cdot NH\cdot NH\end{array}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-4-methyl-3-äthyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{14}ON_2$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{————}C\cdot C_2H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 69)*. Krystalle. F: 111,5° (SCHROETER, *B.* **49**, 2719).

3. ***5-Oxo-3.4.4-trimethyl-Δ²-pyrazolin, 3.4.4-Trimethyl-pyrazolon-(5)***

$C_6H_{10}ON_2$ = $(CH_3)_2C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$.

1-[4-Nitro-phenyl]-3.4.4-trimethyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{13}O_3N_3$ = $(CH_3)_2C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-pyrazolon-(5) beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Eiskühlung (Höchster Farbw., D. R. P. 248887; *C.* **1912** II, 397; *Frdl.* **11**, 921). — Blaßgelbe Spieße (aus Alkohol). F: 126°. Unlöslich in Wasser und verd. Säuren.

1-[4-Amino-phenyl]-3.4.4-trimethyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{15}ON_3$ = $(CH_3)_2C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N$. *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-3.4.4-trimethyl-pyrazolon-(5) beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 248887; *C.* **1912** II, 397; *Frdl.* **11**, 921). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 116°. Unlöslich in Wasser. Löst sich leicht in verd. Säuren.

1-[4-Dimethylamino-phenyl]-3.4.4-trimethyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{19}ON_3$ = $(CH_3)_2C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot N$. *B.* Aus 1-[4-Amino-phenyl]-3.4.4-trimethyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 90—100° (Höchster Farbw., D. R. P. 248887; *C.* **1912** II, 397; *Frdl.* **11**, 921). — Krystalle (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 58° bis 59°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine blauviolette Färbung. — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

4. ***2-Oxo-4-methyl-5-äthyl-Δ⁴-imidazolin, 4-Methyl-5-äthyl-imidazolon-(2)*** $C_6H_{10}ON_2$ = $CH_3\cdot C\cdot NH$ / $C_2H_5\cdot C\cdot NH$ >CO bezw. desmotrope Oxy-Formen *(S. 70)*. *B.* Aus 5-Methyl-4-(α-äthoxy-äthyl)-uracil (S. 491) durch längeres Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110° (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **39**, 1925). Aus 5-Methyl-4-(α-methoxy-äthyl)-uracil beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 150° (J., H.).

5. Oxo-Verbindungen $C_7H_{12}ON_2$.

1. ***5 (bezw. 3)-Oxo-3 (bezw. 5)-butyl-pyrazolin, 3 (bezw. 5)-Butyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_7H_{12}ON_2$ = H_2C——$C\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. HC==$C\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen. *B.* Aus n-Valerylessigsäureäthylester und Hydrazinhydrat (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 273). — Blättchen (aus Alkohol). F: 197°.

2. ***5 (bezw. 3)-Oxo-3 (bezw. 5)-isobutyl-pyrazolin, 3 (bezw. 5)-Isobutyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_7H_{12}ON_2$ = H_2C——$C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. HC==$C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-3-isobutyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{16}ON_2$ = H_2C——$C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Isovalerylessigsäureäthylester (nach FICHTER, Priv.-Mitt., dargestellt mit Hilfe von käuflichem Isovalerylchlorid) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 8). — Nadeln (aus Wasser). F: 105,5°.

3. ***5 (bezw. 3)-Oxo-3 (bezw. 5)-tert.-butyl-pyrazolin, 3 (bezw. 5)-tert.-Butyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_7H_{12}ON_2$ = H_2C——$C\cdot C(CH_3)_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. HC==$C\cdot C(CH_3)_3$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-3-tert.-butyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{16}ON_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot C(CH_3)_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Trimethylacetyl-essigsäureäthylester und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (WAHLBERG, *B.* **44**, 2074). — Blätter (aus Benzol). F: 110,5—111,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich leicht in Alkalien. — Gibt beim Erwärmen mit Eisenchlorid in Alkohol Bis-[1-phenyl-3-tert.-butyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4138).

4. ***5 (bezw. 3)-Oxo-3 (bezw. 5)-methyl-4-propyl-pyrazolin, 3 (bezw. 5)-Methyl-4-propyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_7H_{12}ON_2 = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH_2\cdot HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH_2\cdot C\text{===}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot NH \end{array}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-propyl-pyrazol $C_{13}H_{17}N_3 = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH_2\cdot HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ HN:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH_2\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus α-Propyl-acetessigsäure-nitril-phenylhydrazon beim Kochen mit verd. Salzsäure (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 248). — Krystalle. F: 55°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther. Leicht löslich in verd. Säuren, löslich in Ammoniak, unlöslich in Alkalilaugen. — Färbt sich an der Luft langsam gelblich. Die beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure erhaltene gelbe Diazo-Lösung liefert mit β-Naphthol in Natronlauge Naphthol-(2)-⟨1 azo 5⟩-[1-phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazol] (M., *J. pr.* [2] **90**, 536). — $C_{13}H_{17}N_3 + HCl$. Tafeln (aus Wasser). F: 207°. Leicht löslich in Wasser, löslich in siedendem 95%igem Alkohol.

1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazolon-(5)-benzimid bezw. 1-Phenyl-5-benzamino-3-methyl-4-propyl-pyrazol $C_{20}H_{21}ON_3 = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH_2\cdot HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH_2\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazolon-(5)-imid beim Erwärmen mit Benzoylchlorid in trocknem Benzol auf dem Wasserbad (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 249). — Flocken (aus Alkohol). F: 150°.

5. ***5 (bezw. 3)-Oxo-3 (bezw. 5)-methyl-4-isopropyl-pyrazolin, 3 (bezw. 5)-Methyl-4-isopropyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_7H_{12}ON_2 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C\text{===}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot NH \end{array}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-β-Naphthyl-3-methyl-4-isopropyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{18}ON_2 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-Isopropyl-acetessigester und β-Naphthylhydrazin beim Erhitzen auf 135—140° (v. KONEK, MITTERHAUSER, *B.* **51**, 867). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Wasser. — Die Natriumverbindung gibt mit Kupfer-, Kobalt- und Silbersalzen farbige Niederschläge. — Pikrat $C_{17}H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln.

6. ***2-Oxo-4-tert.-butyl-Δ⁴-imidazolin, 4-tert.-Butyl-imidazolon-(2)*** $C_7H_{12}ON_2 = \begin{array}{l} (CH_3)_3C\cdot C\cdot NH \\ HC\cdot NH \end{array}\!\!>\!CO$ bezw. desmotrope Oxy-Formen. *B.* Durch Eindampfen von N-[ω.ω.ω-Trimethyl-acetonyl]-phthalamidsäure mit Salzsäure und Erwärmen des entstandenen Aminomethyl-tert.-butyl-keton-hydrochlorids mit wäßr. Kaliumcyanat-Lösung (WIDMAN, WAHLBERG, *B.* **44**, 2071). — Nadeln. Schmilzt und sublimiert bei 277—278°. Löst sich langsam in Kalilauge.

6. 5(bezw.3)-Oxo-4-methyl-3(bezw.5)-tert.-butyl-pyrazolin, 4-Methyl-3(bezw.5)-tert.-butyl-pyrazolon-(5 bezw.3) $C_8H_{14}ON_2$ = $CH_3\cdot HC$——$C\cdot C(CH_3)_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C$==$C\cdot C(CH_3)_3$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-4-methyl-3-tert.-butyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{18}ON_2$ = $CH_3\cdot HC$——$C\cdot C(CH_3)_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus β-Oxo-α.γ.γ-trimethyl-n-valeriansäure-äthylester durch Behandeln mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad und nachfolgendes Erhitzen auf ca. 140° (WAHLBERG, *B.* **44**, 2075). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 114,5—115,5°.

7. Oxo-Verbindungen $C_9H_{16}ON_2$.

1. ***5(bezw.3)-Oxo-3(bezw.5)-n-hexyl-pyrazolin, 3(bezw.5)-n-Hexyl-pyrazolon-(5 bezw.3)*** $C_9H_{16}ON_2$ = H_2C——$C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. HC==$C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-3-n-hexyl-pyrazolon-(5) $C_{15}H_{20}ON_2$ = H_2C——$C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen *(S. 75)*. F: 83—84° (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 275).

2. ***2-Oxo-6.6-dimethyl-1(β).4(α)-propylen-hexahydropyrimidin, N.N'-Carbonyl-[4-amino-2.2.6-trimethyl-piperidin]*** $C_9H_{16}ON_2$, Formel I.

2-Thion-6.6-dimethyl-1(β).4(α)-propylen-hexahydropyrimidin, N.N'-Thiocarbonyl-[4-amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] $C_9H_{16}N_2S$, Formel II *(S. 77)*. *B.* Entsteht neben dem Hydrojodid des α-{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoffs} aus b-{α-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure} beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol (HARRIES, *A.* **417**, 142, 144). — Das salzsaure Salz gibt mit Silbernitrat das salpetersaure Salz des α-4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins. — $C_9H_{16}N_2S + HCl$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

I. H_2C—CH—CH_2; NH; CO; $CH_3\cdot HC$—N—$C(CH_3)_2$

II. H_2C—CH—CH_2; NH; CS; $CH_3\cdot HC$—N—$C(CH_3)_2$

3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_3H_2ON_2$.

1. ***2-Oxo-imidazolenin*** $C_3H_2ON_2$ = $HC:N$ / $HC:N$ >CO.

2-Phenylhydrazono-imidazolenin bezw. 2-Benzolazo-imidazol $C_9H_8N_4$ = $HC:N$ / $HC:N$ >$C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. HC—N / $HC\cdot NH$ >$C\cdot N:N\cdot C_6H_5$ *(S. 79)*. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Imidazol in Gegenwart von Natriumcarbonat in Wasser, neben 2.4.5-Tris-benzolazo-imidazol (Syst. No. 3784) (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 236). — Orangefarbene Tafeln (aus Alkohol). F: 190° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Essigester, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser, verd. Ammoniak und Soda-Lösung, schwer löslich in verd. Natronlauge, leicht in verd. Salzsäure. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure 2-Amino-4-[4-amino-phenyl]-imidazol (Syst. No. 3774), 2-Amino-imidazol (S. 188), Guanidin und Anilin. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen 2-Amino-4-[4-amino-phenyl]-imidazol, Anilin und Glykocyamidin (S. 287).

2-[4-Brom-phenylhydrazono]-imidazolenin bezw. [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 2⟩-imidazol $C_9H_7N_4Br$ = $HC:N$ / $HC:N$ >$C:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$ bezw. HC—N / $HC\cdot NH$ >$C\cdot N:N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Neben [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-imidazol (S. 231) aus 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid und Imidazol in Gegenwart von Soda; man trennt die Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 243). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 253° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, sehr schwer in Äther, Chloro-

form und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure 2-Amino-imidazol (S. 188), 2-[5-Brom-2-amino-anilino]-imidazol (S. 189), 2-Amino-4-[4-amino-phenyl]-imidazol (Syst. No. 3774), 4-Brom-anilin und Guanidin.

2. *4-Oxo-imidazolenin* $C_3H_2ON_2 = {OC\cdot N \atop HC:N}\!\!>\!CH$.

4-[4-Brom-phenylhydrazono]-imidazolenin bezw. **[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4 (bezw. 5)⟩-imidazol** $C_9H_7N_4Br = {C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C\cdot N \atop HC:N}\!\!>\!CH$ bezw. ${C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C{-}N \atop HC\cdot NH}\!\!>\!CH$ bezw. ${C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C\cdot NH \atop HC{-}N}\!\!>\!CH$. *B.* s. bei [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 2⟩-imidazol (S. 230). — Braungelbe Prismen (aus Alkohol). F: 191° (korr.; Zers.) (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 243).

2. Oxo-Verbindungen $C_4H_4ON_2$.

1. *2-Oxo-dihydropyrimidin, Pyrimidon-(2)* bezw. *2-Oxy-pyrimidin* $C_4H_4ON_2 = HC\!<\!{CH{=}N \atop CH\cdot NH}\!>\!CO$ bezw. $HC\!<\!{CH:N \atop CH\cdot N}\!>\!C\cdot OH$. *B.* Das Hydrochlorid bezw. Hydrobromid entsteht beim Behandeln von 2-Äthylmercapto-pyrimidin (S. 105) mit konz. Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **37**, 2163). — Hellgelbe, amorphe Substanz. Ist bei 320° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin. Besitzt sowohl basische als auch saure Eigenschaften. — $C_4H_4ON_2+HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 203—205°. — $C_4H_4ON_2+HBr$.

5-Nitro-pyrimidon-(2) bezw. **5-Nitro-2-oxy-pyrimidin** $C_4H_3O_3N_3 = O_2N\cdot C\!<\!{CH{=}N \atop CH\cdot NH}\!>\!CO$ bezw. $O_2N\cdot C\!<\!{CH:N \atop CH\cdot N}\!>\!C\cdot OH$. *B.* Bei der Kondensation der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds mit Harnstoff in Wasser in Gegenwart von Piperidin oder wenig n-Natronlauge (HALE, BRILL, *Am. Soc.* **34**, 89). Beim Kochen von 5-Nitro-2-amino-pyrimidin (s. u.) mit Alkalilauge (H., B., *Am. Soc.* **34**, 92). Das Natrium- bezw. Kalium-Salz entsteht aus dem Monoureid des Nitromalondialdehyds bei der Einw. von Natriumäthylat- bezw. Kaliumäthylat-Lösung (H., B., *Am. Soc.* **34**, 90). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 203,5° (korr.). Unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Benzol, schwer löslich in Aceton und Essigester, löslich in Essigsäure und Acetanhydrid. — Das Natriumsalz gibt beim Kochen mit Methyljodid in Alkohol 5-Nitro-2-methoxy-pyrimidin (S. 105). — $NaC_4H_2O_3N_3+2H_2O$. Rote Krystalle (aus Wasser). — $KC_4H_2O_3N_3+H_2O$. Gelbe Prismen. — $AgC_4H_2O_3N_3$. Rötlichgelb. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_4H_2O_3N_3)_2+4H_2O$. Rötlichbraune Krystalle.

5-Nitro-pyrimidon-(2)-imid bezw. **5-Nitro-2-amino-pyrimidin** $C_4H_4O_2N_4 = O_2N\cdot C\!<\!{CH{=}N \atop CH\cdot NH}\!>\!C:NH$ bezw. $O_2N\cdot C\!<\!{CH:N \atop CH\cdot N}\!>\!C\cdot NH_2$. *B.* Bei der Kondensation der Natriumverbindung des Nitromalondialdehyds mit Guanidincarbonat bei Gegenwart von Piperidin in wäßr. Lösung (HALE, BRILL, *Am. Soc.* **34**, 91). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236° (korr.). Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Ligroin, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff; löslich in Alkalilauge. — Liefert beim Kochen mit Alkalilauge oder Ammoniak 5-Nitro-2-oxy-pyrimidin (s. o.). Beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff und wenig Kalilauge auf 60° entsteht N.N'-Bis-[5-nitro-pyrimidyl-(2)]-thioharnstoff (s. u.).

5-Nitro-pyrimidon-(2)-acetimid bezw. **5-Nitro-2-acetamino-pyrimidin** $C_6H_6O_3N_4 = O_2N\cdot C\!<\!{CH{=}N \atop CH\cdot NH}\!>\!C:N\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $O_2N\cdot C\!<\!{CH:N \atop CH\cdot N}\!>\!C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-pyrimidin und Acetanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (HALE, BRILL, *Am. Soc.* **34**, 92). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172,5° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und Aceton, unlöslich in Äther und Ligroin.

N.N'-Bis-[5-nitro-dihydropyrimidyliden-(2)]-thioharnstoff bezw. **N.N'-Bis-[5-nitro-pyrimidyl-(2)]-thioharnstoff** $C_9H_6O_4N_8S = \left[O_2N\cdot C\!<\!{CH{=}N \atop CH\cdot NH}\!>\!C:N{-}\right]_2CS$ bezw. $\left[O_2N\cdot C\!<\!{CH:N \atop CH\cdot N}\!>\!C\cdot NH{-}\right]_2CS$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-2-amino-pyrimidin (s. o.) mit Schwefelkohlenstoff und wenig Kalilauge auf 60° (HALE, BRILL, *Am. Soc.* **34**, 93). — Blättchen (aus Alkohol). F: 230—231° (korr.). Löslich in Alkohol, Essigester und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer löslich in Wasser und Äther, schwer in Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

2. ***4-Oxo-2-methyl-imidazolenin*** $C_4H_4ON_2 = \frac{OC\cdot N}{HC:N}\!>\!C\cdot CH_3$.

4-Phenylhydrazono-2-methyl-imidazolenin bezw. **4(bezw. 5)-Benzolazo-2-methyl-imidazol** $C_{10}H_{10}N_4 = \frac{C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot N}{HC:N}\!>\!C\cdot CH_3$ bezw. $\frac{C_6H_5\cdot N:N\cdot C—N}{HC\cdot NH}\!>\!C\cdot CH_3$ bezw. $\frac{C_6H_5\cdot N:N\cdot C\cdot NH}{HC—N}\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-imidazol und Benzoldiazoniumchlorid in Soda-Lösung (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 256). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 158° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol. Verharzt beim Kochen mit Alkohol.

4-[4-Brom-phenylhydrazono]-2-methyl-imidazolenin bezw. **[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4 (bezw. 5)⟩-[2-methyl-imidazol]** $C_{10}H_9N_4Br = \frac{C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C\cdot N}{HC:N}\!>\!C\cdot CH_3$ bezw. $\frac{C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C—N}{HC\cdot NH}\!>\!C\cdot CH_3$ bezw. $\frac{C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C\cdot NH}{HC—N}\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-imidazol und 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid in Soda-Lösung (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 256). — Rote Prismen (aus absol. Alkohol); F: 200° (korr.; Zers.). Wasserhaltige Prismen (aus Alkohol), die bei raschem Erhitzen bei ca. 135° schmelzen.

3. ***2-Oxo-4-methyl-imidazolenin*** $C_4H_4ON_2 = \frac{CH_3\cdot C:N}{HC:N}\!>\!CO$.

2-Phenylhydrazono-4-methyl-imidazolenin bezw. **2-Benzolazo-4(bezw. 5)-methyl-imidazol** $C_{10}H_{10}N_4 = \frac{CH_3\cdot C:N}{HC:N}\!>\!C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $\frac{CH_3\cdot C—N}{HC\cdot NH}\!>\!C\cdot N:N\cdot C_6H_5$ bezw. $\frac{CH_3\cdot C\cdot NH}{HC—N}\!>\!C\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Methyl-imidazol und Benzoldiazoniumchlorid in Soda-Lösung, neben 5-Benzolazo-4-methyl-imidazol und 2.5-Bis-benzolazo-4-methyl-imidazol (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 250). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 185° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwer in Äther, Benzol und Chloroform (F., P., *Soc.* **115**, 237). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure 2-Amino-4-methyl-5-[4-amino-phenyl]-imidazol, bei der Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure erhält man außerdem Alakreatinin (S. 305) (F., P., *Soc.* **115**, 250, 252).

4. ***5-Oxo-4-methyl-imidazolenin*** $C_4H_4ON_2 = \frac{CH_3\cdot C:N}{OC\cdot N}\!>\!CH$.

5-Phenylhydrazono-4-methyl-imidazolenin bezw. **5(bezw. 4)-Benzolazo-4(bezw. 5)-methyl-imidazol** $C_{10}H_{10}N_4 = \frac{CH_3\cdot C:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot N}\!>\!CH$ bezw. $\frac{CH_3\cdot C—N}{C_6H_5\cdot N:N\cdot C\cdot NH}\!>\!CH$ bezw. $\frac{CH_3\cdot C\cdot NH}{C_6H_5\cdot N:N\cdot C—N}\!>\!CH$. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Kupferfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 240° (korr.; Zers.) (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 250). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure Anilin und die Verbindung $C_9H_{10}ON_2$ (s. u.); bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man 5-Oxo-2-phenylimino-4 methyl-imidazolidin (S. 305) (F., P., *Soc.* **115**, 224, 255; F., *Soc.* **117** [1920], 671).

Verbindung $C_9H_{10}ON_2$. *B.* Bei der Reduktion von 5-Phenylhydrazono-4-methyl-imidazolenin (s. o.) mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 253; vgl. F., *Soc.* **117** [1920], 672). — Prismen (aus Wasser). F: 185° (korr.) (F., P.). — $C_9H_{10}ON_2+HCl$. Täfelchen (aus Wasser). F: 308° (korr.; Aufschäumen) (F., P.). Leicht löslich in heißem Wasser.

5. ***4(bezw. 5)-Formyl-imidazol, Imidazol-aldehyd-(4 bezw. 5)*** $C_4H_4ON_2 = \frac{OHC\cdot C—N}{HC\cdot NH}\!>\!CH$ bezw. $\frac{OHC\cdot C\cdot NH}{HC—N}\!>\!CH$. *B.* Aus 4(bezw. 5)-Oxymethyl-imidazol bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,42) (PYMAN, *Soc.* **109**, 191) oder mit Chromtrioxyd in 10%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (P., *Soc.* **101**, 542). — Blättchen (aus Wasser). F: 173—174° (korr.) (P., *Soc.* **101**, 542). Leicht löslich in heißem Wasser (P., *Soc.* **101**, 542). — Reduziert nicht ammoniakalische Silbernitrat-Lösung (P., *Soc.* **109**, 193). Gibt

beim Erwärmen mit Malonsäure in Wasser auf dem Wasserbad [Imidazyl-(4 bezw. 5)-methylen]-malonsäure (Syst. No. 3668) (BARGER, DAKIN, *Biochem. J.* **10**, 377). Bei der Kondensation mit Hippursäure und Acetanhydrid in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat auf dem Wasserbad entsteht 2-Phenyl-4-{[1-acetyl-imidazyl-(4 oder 5)]-methylen}-oxazolon-(5) (Syst. No. 4673) (P., *Soc.* **109**, 187, 193). Geht im Organismus des Hundes zu kleinem Teil in Imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5) (Syst. No. 3643) über (B., D.). — Pikrat $C_4H_4ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 195—196° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser (P., *Soc.* **101**, 543). — Saures Oxalat. Körnige Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 191° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser (P., *Soc.* **101**, 543).

Phenylhydrazon $C_{10}H_{10}N_4 = C_3H_3N_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus den Komponenten beim Verreiben und Erwärmen auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **109**, 193). — Prismen (aus Alkohol). F: 199—200° (korr.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

3. 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-formyl-imidazol, 5(bezw. 4)-Methyl-imidazol-aldehyd-(4 bezw. 5)

$C_5H_6ON_2 = \begin{matrix} OHC\cdot C{-}N \\ CH_3\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{matrix} OHC\cdot C\cdot NH \\ CH_3\cdot C{-}N \end{matrix}\!\!\geqslant\!CH$.

5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-phenyliminomethyl-imidazol $C_{11}H_{11}N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot N:HC\cdot C{-}N \\ CH_3\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:HC\cdot C\cdot NH \\ CH_3\cdot C{-}N \end{matrix}\!\!\geqslant\!CH$. *B.* Beim Erhitzen von [4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-glyoxylsäure (Syst. No. 3696) mit der 8-fachen Menge Anilin auf dem Wasserbad (GERNGROSS, *B.* **45**, 521). — Nadeln (aus Wasser), Platten (aus Alkohol). F: 224° (Zers.) (G., *B.* **45**, 522). Schwer löslich in warmem Wasser unter teilweiser Zersetzung, schwer in heißem Alkohol, etwas leichter in Methanol, sehr schwer in Benzol und Chloroform; leicht löslich in verd. Salzsäure (G., *B.* **45**, 522). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem pyridinfreien Isoamylalkohol in einer Wasserstoffatmosphäre 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-anilinomethyl-imidazol (G., *B.* **52**, 2307; D.R.P. 276541; *C.* **1914** II, 446; *Frdl.* **12**, 789).

4. Oxo-Verbindungen $C_6H_8ON_2$.

1. ***2-Oxo-5-äthyl-dihydropyrimidin, 5-Äthyl-pyrimidon-(2)*** $C_6H_8ON_2 = C_2H_5\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH{=}N \\ CH\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$.

5-Äthyl-pyrimidon-(2)-imid bezw. 2-Amino-5-äthyl-pyrimidin $C_6H_9N_3 = C_2H_5\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH{=}N \\ CH\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C:NH$ bezw. $C_2H_5\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH:N \\ CH\cdot N \end{matrix}\!\!\geqslant\!C\cdot NH_2$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-amino-5-äthyl-pyrimidin (s. u.) und Zinkstaub in siedendem Wasser (v. MERKATZ, *B.* **52**, 872). — F: 142—143°. Sublimiert im Vakuum. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

4.6-Dichlor-5-äthyl-pyrimidon-(2)-imid bezw. 4.6-Dichlor-2-amino-5-äthyl-pyrimidin $C_6H_7N_3Cl_2 = C_2H_5\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} CCl{=}N \\ CCl\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C:NH$ bezw. $C_2H_5\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} CCl:N \\ CCl\cdot N \end{matrix}\!\!\geqslant\!C\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-4.6-dioxy-5-äthyl-pyrimidin mit Phosphoroxychlorid (v. MERKATZ, *B.* **52**, 872). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192°. — Gibt bei Behandlung mit Zinkstaub in siedendem Wasser 2-Amino-5-äthyl-pyrimidin (s. o.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° erhält man 6-Chlor-2.4-diamino-5-äthyl-pyrimidin (S. 334).

2. ***4-Oxo-5-äthyl-dihydropyrimidin, 5-Äthyl-pyrimidon-(4)*** $C_6H_8ON_2 = C_2H_5\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} CO\cdot NH \\ CH{-}N \end{matrix}\!\!\geqslant\!CH$.

5-Äthyl-pyrimidon-(4)-imid bezw. 4-Amino-5-äthyl-pyrimidin $C_6H_9N_3 = C_2H_5\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} C(:NH)\cdot NH \\ CH{-}{-}N \end{matrix}\!\!\geqslant\!CH$ bezw. $C_2H_5\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} C(NH_2):N \\ CH{-}{-}N \end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Das Zinkdoppelsalz entsteht beim Kochen von 6-Jod-4-amino-5-äthyl-pyrimidin mit Zinkstaub in Wasser (v. MERKATZ, *B.* **52**, 871). — F: 163°. Ist im Vakuum sublimierbar. Leicht löslich in Salzsäure. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 233—235°.

2.6-Dichlor-5-äthyl-pyrimidon-(4)-imid bezw. 2.6-Dichlor-4-amino-5-äthyl-pyrimidin $C_6H_7N_3Cl_2 = C_2H_5\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} C(:NH)\cdot NH \\ CCl{-}{-}N \end{matrix}\!\!\geqslant\!CCl$ bezw. $C_2H_5\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} C(NH_2):N \\ CCl{-}{-}N \end{matrix}\!\!>\!CCl$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-5-äthyl-pyrimidin und alkoh. Ammoniak (v. MERKATZ, *B.* **52**, 871). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214—216°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt bei

Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid 6-Jod-4-amino-5-äthyl-pyrimidin (s. u.). Beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak entsteht 6-Chlor-2.4-diamino-5-äthyl-pyrimidin (S. 334).

6-Jod-5-äthyl-pyrimidon-(4)-imid bezw. **6-Jod-4-amino-5-äthyl-pyrimidin** $C_6H_8N_3I = C_2H_5\cdot C<\begin{smallmatrix}C(:NH)\cdot NH\\ CI\text{———}N\end{smallmatrix}>CH$ bezw. $C_2H_5\cdot C<\begin{smallmatrix}C(NH_2):N\\ CI\text{——}N\end{smallmatrix}>CH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid auf 2.6-Dichlor-4-amino-5-äthyl-pyrimidin (S. 233) (v. Merkatz, *B.* **52**, 871). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—193°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Wasser 4-Amino-5-äthyl-pyrimidin (S. 233). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 200—210° entsteht 4.6-Diamino-5-äthyl-pyrimidin (S. 334). — Hydrojodid. Rötlichschillernde Krystalle. F: 204—206°.

3. ***2-Oxo-4.6-dimethyl-dihydropyrimidin, 4.6-Dimethyl-pyrimidon-(2)*** bezw. ***2-Oxy-4.6-dimethyl-pyrimidin*** $C_6H_8ON_2 = HC<\begin{smallmatrix}C(CH_3)=N\\ C(CH_3)\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. $H_2C<\begin{smallmatrix}C(CH_3):N\\ C(CH_3):N\end{smallmatrix}>CO$ bezw. $HC<\begin{smallmatrix}C(CH_3):N\\ C(CH_3)\cdot N\end{smallmatrix}>C\cdot OH$, *Acetylacetonharnstoff (S. 93). B.* Aus der Verbindung $C_6H_{11}ON_3$ (Ergw. Bd. III/IV, S. 13) beim Schmelzen oder beim Aufbewahren ihrer alkoh. Lösung (Benary, Reiter, Soenderop, *B.* **50**, 88). Bei der Kondensation von Acetylaceton mit Harnstoff in Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure im Dunkeln (Hale, *Am. Soc.* **36**, 113). Bei der Kondensation von Acetylaceton mit N-Cyan-harnstoff oder Biuret in Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure oder beim Kochen von Acetylacetonguanidin (s. u.) mit 4n-Natronlauge (Hale, Vibrans, *Am. Soc.* **40**, 1061, 1062). — Farblose Krystalle (aus Wasser) mit $2H_2O$ vom Schmelzpunkt 197° (H., *Am. Soc.* **36**, 113), wasserfreie farblose Nadeln (aus Aceton) vom Schmelzpunkt 200°, erhalten aus dem Natriumsalz durch Behandlung mit Kohlendioxyd in absol. Alkohol (Stark, *A.* **381**, 172), wasserfreie gelbe Nadeln (aus Aceton) vom Schmelzpunkt 200° (St., *A.* **381**, 173). F: 202° (B., R., Soe.). Die wasserfreie Form ist leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Wasser, Aceton, Benzol und Essigester, unlöslich in Äther und Ligroin (H., V., *Am. Soc.* **40**, 1061). — Gibt mit Brom in Chloroform oder destillierter Bromwasserstoffsäure je nach den Bedingungen ein Di- oder Tetrabromid (s. u.) (St., *A.* **381**, 146, 169, 174). Beim Kochen mit 5 Mol Brom in Chloroform entstehen Perbromide des 4.6-Dimethyl-pyrimidons-(2) und 5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidons-(2) sowie 4.5.6-Tribrom-2-oxo-4.6-bis-brommethyl-hexahydropyrimidin (S. 186) und dessen Perbromid $C_6H_7ON_2Br_5 + 2Br$ (St., *A.* **381**, 161, 195). Liefert beim Behandeln mit Natriumhypobromit-Lösung das Natriumsalz des 5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidons-(2) (S. 235) (St., *A.* **381**, 180). — $C_6H_8ON_2 + 2Br$. *B.* s. o. Gelbe bis orangegelbe Nadeln. Färbt sich von 160° an grau, ist bei rascher Temperatursteigerung bei 300° schwarz, bei 360° aber noch nicht geschmolzen (St., *A.* **381**, 169, 173). Einw. von Wasser: St., *A.* **381**, 170. — $C_6H_8ON_2 + 4Br$. *B.* s. o. Nadeln. Verfärbt sich von 150° ab und ist bei 220° schwarz (St., *A.* **381**, 174). Raucht stark an der Luft. Gibt beim Behandeln mit Wasser 5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidon-(2) und 5.5-Dibrom-4.6-dioxy-2-oxo-4.6-dimethyl-hexahydropyrimidin (S. 483). — $C_6H_8ON_2 + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). Verfärbt sich von 240° ab und zersetzt sich bei 345° (St., *A.* **381**, 179).

S. 93, Zeile 12 v. o. statt „Ammoniak" lies „Salpetersäure".

4.6-Dimethyl-pyrimidon-(2)-imid bezw. **2-Amino-4.6-dimethyl-pyrimidin** $C_6H_9N_3 = HC<\begin{smallmatrix}C(CH_3)=N\\ C(CH_3)\cdot NH\end{smallmatrix}>C:NH$ bezw. $HC<\begin{smallmatrix}C(CH_3):N\\ C(CH_3)\cdot N\end{smallmatrix}>C\cdot NH_2$, **Acetylaceton-guanidin** *(S. 93). B.* Aus 1-Cyan-4.6-dimethyl-pyrimidon-(2)-imid (S. 235) beim 3-stdg. Kochen mit verd. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure oder bei 1-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 125° (Hale, Vibrans, *Am. Soc.* **40**, 1060). — Existiert in einer gelben und einer farblosen Form. Die gelbe Form krystallisiert aus Alkohol mit 1 H_2O und schmilzt wasserfrei bei 199° unter Zersetzung; sie ist leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Essigester, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. Die farblose Form schmilzt bei 153° und ist leicht löslich in Alkohol und Essigester, ziemlich leicht löslich in Wasser, Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. — Gibt beim Kochen mit 4n-Natronlauge Acetylacetonharnstoff (s. o.).

1.4.6-Trimethyl-pyrimidon-(2) $C_7H_{10}ON_2 = HC<\begin{smallmatrix}C(CH_3)\text{=====}N\\ C(CH_3)\cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus Acetylacetonharnstoff und Diazomethan in Chloroform sowie aus Methylharnstoff und Acetylaceton in alkoh. Lösung bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure (Hale, *Am. Soc.* **36**, 114). — Krystalle (aus Benzol). F: 63°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol,

Chloroform, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. — $C_7H_{10}ON_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). — $C_7H_{10}ON_2 + HI$. *B.* Aus gelbem Acetylacetonharnstoff und Methyljodid in siedendem Methanol (H). Krystalle. Wird an der Luft schnell rot. — $C_7H_{10}ON_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol).

1-Cyan-4.6-dimethyl-pyrimidon-(2)-imid $C_7H_8N_4 = HC<{C(CH_3)=\!=\!=N \atop C(CH_3)\cdot N(CN)}>C:NH$. *B.* Bei längerem Kochen von Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) mit Acetylaceton in sehr verd. Natronlauge (HALE, VIBRANS, *Am. Soc.* **40**, 1060). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. — $AgC_7H_7N_4$. Niederschlag.

5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidon-(2) $C_6H_7ON_2Br = BrC<{C(CH_3)=N \atop C(CH_3)\cdot NH}>CO$ bezw. $BrHC<{C(CH_3):N \atop C(CH_3):N}>CO$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von Acetylacetonharnstoff (S. 234) mit Natriumhypobromit-Lösung (STARK, *A.* **381**, 180). Aus dem Di- oder Tetra-bromid des Acetylacetonharnstoffs bei der Einw. von Wasser, neben anderen Verbindungen (ST., *A.* **381**, 171, 176). — Existiert in einer farblosen und einer gelben Form. Aus dem Natriumsalz erhält man die gelbe Form bei längerem Kochen mit verd. Essigsäure, die farblose Form beim Aufkochen mit Wasser nach Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaktion (ST., *A.* **381**, 181). Die farblose Form entsteht aus der gelben beim Kochen mit sehr verd. Ammoniak, die gelbe aus der farblosen bei längerem Kochen mit verd. Essigsäure (ST., *A.* **381**, 182). — Farblose bezw. gelbe Prismen (aus Wasser bezw. Essigsäure). Beide Formen zersetzen sich bei 228—231° (ST., *A.* **381**, 181). — Die farblose Form liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Brom in Chloroform auf 30—40° eine nicht rein erhaltene Verbindung $C_6H_7ON_2Br_3$, die beim Behandeln mit Wasser bromwasserstoffsaures 5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidon-(2) und 5.5-Dibrom-4.6-dimethyl-pyrimidon-(2) gibt; letztgenannte Verbindung erhält man auch beim Erwärmen mit Chloroform (ST., *A.* **381**, 156, 185). — $C_6H_7ON_2Br + 2Br$. *B.* Beim Behandeln von farblosem 5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidon-(2) mit Brom in trocknem Chloroform unter Eiskühlung (ST., *A.* **381**, 185). Gelb. Gibt beim Verreiben mit Wasser 5.5-Dibrom-4.6-dioxy-2-oxo-4.6-dimethyl-hexahydropyrimidin. — $C_6H_7ON_2Br + 2Br$. *B.* Aus der farblosen oder gelben Form des 5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidons-(2) und Brom in destillierter Bromwasserstoffsäure oder beim Behandeln der gelben Form mit Brom in trocknem Chloroform (ST., *A.* **381**, 184). Gelbe Nadeln. Färbt sich von 160° ab und wird bei 200° schwarz, ohne zu schmelzen. Gibt beim Behandeln mit Wasser 5.5-Dibrom-4.6-dioxy-2-oxo-4.6-dimethyl-hexahydropyrimidin und Spuren von 5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidon-(2). — $C_6H_7ON_2Br + 4Br$. *B.* Beim Behandeln der gelben Form des 5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidons-(2) mit 2 Mol Brom in destillierter Bromwasserstoffsäure (ST., *A.* **381**, 189). Rote Nädelchen. Wird von 160° an dunkler und ist bei 200° schwarz. Raucht stark. Gibt bei der Umsetzung mit Wasser 5.5-Dibrom-4.6-dioxy-2-oxo-4.6-dimethyl-hexahydropyrimidin. — $NaC_6H_6ON_2Br$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 336—338° (ST., *A.* **381**, 180). — $C_6H_7ON_2Br + HBr$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_7ON_2Br_3$ (s. o.) beim Behandeln mit Wasser oder aus 5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidon-(2) und Bromwasserstoffsäure (ST., *A.* **381**, 187). Farblose Nadeln (aus Methanol). Ist bei 300° schwarz, aber noch nicht geschmolzen. — $C_6H_7ON_2Br + HNO_3$. *B.* Aus der farblosen Form des 5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidons-(2) und konz. Salpetersäure in Alkohol (ST., *A.* **381**, 182). Farblose Nadeln. Färbt sich bei 200° schwarz, ohne zu schmelzen. — $C_6H_7ON_2Br + 2HNO_3 + 3H_2O$. *B.* Bei gelindem Erwärmen der gelben oder farblosen Form des 5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidons-(2) mit 2n-Salpetersäure (ST., *A.* **381**, 183). Rötlichgelbe Krystalle. Verwittert an der Luft. Färbt sich bei 160° dunkel und explodiert bei 196—197°.

5.5-Dibrom-4.6-dimethyl-pyrimidon-(2) $C_6H_6ON_2Br_2 = Br_2C<{C(CH_3):N \atop C(CH_3):N}>CO$. *B.* Beim Erwärmen von farblosem 5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidon-(2) mit 1 Mol Brom in Chloroform auf 30—40° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser oder Erhitzen mit Chloroform (STARK, *A.* **381**, 187). — Farblose, mikroskopische Nadeln (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 160—170° unter Aufblähen.

4.6-Dimethyl-thiopyrimidon-(2) bezw. 2-Mercapto-4.6-dimethyl-pyrimidin $C_6H_8N_2S = HC<{C(CH_3)=N \atop C(CH_3)\cdot NH}>CS$ bezw. $HC<{C(CH_3):N \atop C(CH_3)\cdot N}>C\cdot SH$, **Acetylacetonthioharnstoff** *(S. 94)*.

Bei 210° schmelzendes Präparat. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Essigester, Aceton und Äther, unlöslich in Ligroin (HALE,

Williams, *Am. Soc.* **37**, 598). — Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad 2-Methylmercapto-4.6-dimethyl-pyrimidin (S. 107) (H., W.). Kondensiert sich leicht mit 1 Mol Thioharnstoff zu 4-Thioureido-2-thion-4.6-dimethyl-tetrahydro-pyrimidin (Syst. No. 3774) (H., *Am. Soc.* **37**, 1546).

1.4.6-Trimethyl-thiopyrimidon-(2) $C_7H_{10}N_2S$ = $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)=\!=\!=N}{C(CH_3)\cdot N(CH_3)}>CS$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Kondensation von N-Methyl-thioharnstoff mit Acetylaceton in Alkohol bei Gegenwart von konz. Salzsäure (Hale, Williams, *Am. Soc.* **37**, 598). — Nadeln (aus Benzol). F: 156,5°. Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Aceton und Alkohol, schwer in Benzol und Essigester, unlöslich in Äther und Ligroin. — Ist beständig gegen siedende konzentrierte Salzsäure. Gibt beim Kochen mit einer wäßr. Lösung von Chloressigsäure 1.4.6-Trimethyl-pyrimidon-(2). — $C_7H_{10}N_2S + HCl$. Gelbe Prismen (aus Alkohol).

4. ***3 (bezw. 5) - Methyl - 4 - acetyl - pyrazol*** $C_6H_8ON_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot CO\cdot C\text{———}C\cdot CH_3}{HC\cdot NH\cdot N}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot CO\cdot C=\!=C\cdot CH_3}{HC:N\cdot NH}$.

Azin $C_{12}H_{16}N_6$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C\text{———}C\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\ C\text{———}C\cdot CH_3}{N\cdot NH\cdot CH\qquad\qquad\qquad HC\cdot NH\cdot N}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von ms-[o-Phenetidino-methylen]-acetylaceton *(Hptw. Bd. XIII, S. 369)* und Hydrazinhydrat in Alkohol (Dains, Harger, *Am. Soc.* **40**, 568). — Gelb. F: 320°. Löslich in Essigsäure, schwer löslich in Anilin und Nitrobenzol, sonst unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; löslich in Salzsäure und starker Natronlauge.

1-Phenyl-5-methyl-4-acetyl-pyrazol $C_{12}H_{12}ON_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot CO\cdot C=\!=C\cdot CH_3}{HC:N\cdot N\cdot C_6H_5}$ *(S. 94).* *B.* Neben seinem Phenylhydrazon bei der Kondensation von (nicht beschriebenem) ms-[Pseudocumidino-methylen]-acetylaceton mit Phenylhydrazin (Dains, Harger, *Am. Soc.* **40**, 566). Beim Kochen des Phenylhydrazons mit Salzsäure (D., H.).

Hydrazon $C_{12}H_{14}N_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N\cdot N:(CH_3)C\cdot C=\!=C\cdot CH_3}{HC:N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methyl-4-acetyl-pyrazol und Hydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (Dains, Harger, *Am. Soc.* **40**, 567). — Prismen. F: 94,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, löslich in heißem Benzin, schwer löslich in Benzol. — Gibt bei längerem Stehen der alkoh. Lösung an der Luft oder beim Erwärmen mit Essigester in Gegenwart von Ameisensäure oder Essigsäure das Azin (s. u.). — Hydrochlorid. F: 218°.

Phenylhydrazon $C_{18}H_{18}N_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot NH\cdot N:(CH_3)C\cdot C=\!=C\cdot CH_3}{HC:N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erwärmen von ms-[o-Phenetidino-methylen]-acetylaceton mit mehr als 2 Mol Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (Dains, Harger, *Am. Soc.* **40**, 566). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, Benzol und Aceton.

Benzalhydrazon $C_{19}H_{18}N_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CH:N\cdot N:(CH_3)C\cdot C=\!=C\cdot CH_3}{HC:N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus dem Hydrazon (s. o.) und Benzaldehyd in absol. Alkohol (Dains, Harger, *Am. Soc.* **40**, 567). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 127°.

Azin $C_{24}H_{24}N_6$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C=\!=C\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C=\!=C\cdot CH_3}{C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\qquad\qquad\qquad HC:N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus dem Hydrazon (s. o.) bei längerem Aufbewahren der alkoh. Lösung an der Luft oder beim Erwärmen mit Essigester in Gegenwart von Ameisensäure oder Essigsäure (Dains, Harger, *Am. Soc.* **40**, 567). — Gelbe Krystalle. F: 174°.

5. **4 (bezw. 5) - [γ - Oxo - butyl] - imidazol** $C_7H_{10}ON_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\text{—}N}{HC\cdot NH}>CH$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH}{HC\text{—}N}>CH$. *B.* Beim Kochen von α-[Imidazyl-(4 bezw. 5)-methyl]-acetessigsäure-äthylester (Syst. No. 3696) mit verd. Salzsäure (Pyman, *Soc.* **99**, 2176). — Nadeln (aus Essigester). F: 80—81° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und

Chloroform, leicht in Essigester, sehr schwer in Äther und Benzol. — Pikrat $C_7H_{10}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 192—193° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol.

Oxim $C_7H_{11}ON_3$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C$—N / HC·NH >CH bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen des Ketons mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Soda-Lösung auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **99**, 2176). — Tafeln (aus Wasser). F: 152—153° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Aceton, sehr schwer in Chloroform. — Pikrat. Körner (aus Wasser). F: 166—168° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}ON_2$.

1. *4-Oxo-3.6.6-trimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol* $C_{10}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II (R = H).

1(oder 2)-Phenyl-4-oxo-3.6.6-trimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol $C_{16}H_{18}ON_2$, Formel I oder II ($R = C_6H_5$). *B.* Aus 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5) (*Hptw.*

I. H_2C—CO—C—C(CH_3)≷N; (CH_3)$_2$C—CH_2—C—N(R)

II. H_2C—CO—C=C(CH_3)>N·R; (CH_3)$_2$C—CH_2—C=N

Bd. VII, S. 860) oder dessen Monoanil (Ergw. Bd. XI/XII, S. 184) und Phenylhydrazin in Alkohol (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **101**, 1534). Beim Erhitzen von 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5)-monophenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 49) über den Schmelzpunkt (C., R.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Chloroform, warmem Benzol, Essigester und Aceton, unlöslich in Petroläther.

1(oder 2)-Phenyl-4-phenylhydrazono-3.6.6-trimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol $C_{22}H_{24}N_4$ Formel III oder IV *(S. 110)*. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Erhitzen

III. N·NH·C_6H_5 ; H_2C—C—C—C(CH_3)≷N; (CH_3)$_2$C—CH_2—C—N(C_6H_5)

IV. N·NH·C_6H_5 ; H_2C—C—C=C(CH_3)>N·C_6H_5; (CH_3)$_2$C—CH_2—C=N

mit Phenylhydrazin und Eisessig in alkoh. Lösung (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **101**, 1534). Beim Erhitzen von 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5) mit 3 Mol Phenylhydrazin und 3 Mol Eisessig in Alkohol (C., R.). — Gelbliche Krystalle. F: 209—210°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol, Essigester und Aceton, fast unlöslich in Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe. — Wird durch Lösungsmittel leicht zersetzt.

2. *3-Diazo-campher* $C_{10}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 110)*, s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 332.

H_2C—C(CH_3)—CO; C(CH_3)$_2$; H_2C—CH—C<N=N

2. 4-Oxo-3.5.6.6(oder 3.6.6.7)-tetramethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol $C_{11}H_{16}ON_2$, Formel V, VI, VII oder VIII (R = H).

V. CH_3·HC—CO—C—C(CH_3)≷N; (CH_3)$_2$C—CH_2—C—NR

VI. CH_3·HC—CO—C=C(CH_3)>NR; (CH_3)$_2$C—CH_2—C=N

1(oder 2)-Phenyl-4-oxo-3.5.6.6-tetramethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol oder 1(oder 2)-Phenyl-4-oxo-3.6.6.7-tetramethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol $C_{17}H_{20}ON_2$, Formel V, VI, VII oder VIII ($R = C_6H_5$). *B.* Aus 1.1.2-Trimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5)

VII. H_2C—CO—C—C(CH_3)≷N; (CH_3)$_2$C—CH(CH_3)—C—NR

VIII. H_2C—CO—C=C(CH_3)>NR; (CH_3)$_2$C—CH(CH_3)—C=N

(Ergw., Bd. VII/VIII, S. 472) und Phenylhydrazin in Alkohol bei tagelanger Einw. oder bei 2-stdg. Kochen in Alkohol (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **101**, 1537). Beim Erhitzen von 1.1.2-Trimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5)-monophenylhydrazon (Ergw., Bd. XV/XVI, S. 49) über den Schmelzpunkt (C., R.). — Krystalle (aus Benzin). F: 125,5°. Leicht löslich in Chloroform, warmem Alkohol, Essigester, Aceton und Benzol.

5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}ON_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_6H_4ON_2$.

1. ***o-Chinon-mono-diazid*** $C_6H_4ON_2$, Formel I. Substitutionsprodukte s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 363.

I. [Formel] II. O:[Formel] III. HN:[Formel]

2. ***p-Chinon-mono-diazid*** $C_6H_4ON_2$, Formel II, s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 363. Substitutionsprodukte s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 364.

p-Chinon-imid-diazid $C_6H_5N_3$, Formel III. N-Derivate s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 371, 372; Substitutionsprodukte s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 373.

2. Oxo-Verbindungen $C_7H_6ON_2$.

1. ***3-Oxo-indazolin, Indazolon*** bezw. ***3-Oxy-indazol*** $C_7H_6ON_2$ = $C_6H_4<\substack{CO\\NH}>NH$ bezw. $C_6H_4<\substack{C(OH)\\NH}>N$ bezw. $C_6H_4\lessdot\substack{C(OH)\\N}>NH$.

2-Phenyl-indazolon bezw. **2-Phenyl-3-oxy-indazol** $C_{13}H_{10}ON_2$ = $C_6H_4<\substack{CO\\NH}>N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4\lessdot\substack{C(OH)\\N}>N\cdot C_6H_5$.

a) Instabile Form *(S. 113)*. *B.* Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf 2-Phenylhydrazino-benzoesäure in Pyridin (FREUNDLER, *Bl.* [4] **9**, 738). Beim Eintragen der stabilen Form (s. u.) in Phosphoroxychlorid (HELLER, *B.* **49**, 2770; vgl. v. AUWERS, HÜTTENES, *B.* **55** [1922], 1120 Anm.; HE., *B.* **55**, 2680). — F: ca. 214° (HE.), 216° (F.). Die Lösung in Natronlauge ist gelber als die der stabilen Form; sie färbt sich beim Aufbewahren allmählich rötlich unter Trübung (HE.). — Geht bei wiederholtem Umkrystallisieren in die stabile Form über.

b) Stabile Form. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenylhydrazino-benzoesäure mit Acetanhydrid (HE., *B.* **49**, 2769; vgl. v. AU., HÜ.; HE., *B.* **55**, 2680). Bei mehrfachem Umkrystallisieren der instabilen Form (s. o.) (HE., *B.* **49**, 2770). — Krystalle (aus Benzol), Nadeln und Stäbchen (aus Aceton + Ligroin oder Essigester + Ligroin). F: 204° (HE.). Leicht löslich in heißem Toluol, Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Äther (HE.). Löslich in verd. Natronlauge mit blaßgelber Farbe; löslich in warmer verdünnter Soda-Lösung (HE.). Schwer löslich in warmer verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe (HE.). — Reduziert in der Wärme ammoniakalische Silber-Lösung, aber nicht FEHLINGsche Lösung (HE.). — Geht beim Eintragen in Phosphoroxychlorid in die instabile Form über (HE.). — Natriumsalz. Nadeln (HE.). — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert (HE.).

S. 113, Z. 25—27 v. o. streiche „Liefert bei der Reduktion ..... 3-Phenyl-indazol (AU.)“.

Benzoylderivat $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_{13}H_9ON_2(CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Beim Behandeln von stabilem und labilem 2-Phenyl-indazolon in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (HELLER, *B.* **49**, 2770; v. AUWERS, HÜTTENES, *B.* **55**, 1120 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 180,5° (HE.; v. AU., H.). Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und Eisessig, schwerer in Äther und Ligroin (HE.).

1-Benzyl-indazolon bezw. **1-Benzyl-3-oxy-indazol** $C_{14}H_{12}ON_2$ = $C_6H_4<\substack{CO\\N(CH_2\cdot C_6H_5)}>NH$ bezw. $C_6H_4<\substack{C(OH)\\N(CH_2\cdot C_6H_5)}>N$ *(S. 113)*.

S. 113, Z. 36 v. o. statt „Indazol“ lies „Indazolon“.

2-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-indazolon bezw. **2-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-3-oxy-indazol** $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\substack{CO\\NH}>N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ bezw. $C_6H_4\lessdot\substack{C(OH)\\N}>N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ *(S. 114)*. *B.* Man diazotiert 2-Amino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure, kuppelt mit β-Naphthol in Soda-Lösung und erhitzt den entstandenen Azofarbstoff mit organischen Lösungsmitteln (FRIEDLAENDER, LENK, *B.* **45**, 2084 Anm. 3). — Blättchen (aus Eisessig). F: 235°. — Gibt in essigsaurer Lösung mit Chromtrioxyd eine carminrote Färbung.

2-[4-Oxy-naphthyl-(1)]-indazolon bezw. **2-[4-Oxy-naphthyl-(1)]-3-oxy-indazol** $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\substack{CO\\NH}>N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ bezw. $C_6H_4\lessdot\substack{C(OH)\\N}>N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FRIEDLAENDER, LENK, *B.* **45**, 2084 Anm. 3). — Nädelchen. F: 238°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol. — Gibt in essigsaurer Lösung mit Chromtrioxyd eine carminrote Färbung.

2-[2-Carboxy-phenyl]-indazolon bezw. **2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure** $C_{14}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4<\substack{CO\\NH}>N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4\lessdot\substack{C(OH)\\N}>N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 114)*. *B.* Aus o.o'-Azoxybenzaldehyd beim Erhitzen mit verd. Natronlauge (BAMBERGER, LUBLIN,

B. **42**, 1706; B., *B.* **44**, 1972). Das Lacton (Syst. No. 4553) bildet sich beim Erwärmen von o.o'-Azoxybenzaldehyd mit Eisessig, neben Bisanthranil (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 387) (HELLER, *B.* **49**, 527, 545). 2-[2-Carboxy-phenyl]-indazolon entsteht beim Behandeln von Bisanthranil mit Natronlauge (HE., *B.* **49**, 542). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Zeigt bei langsamem Erhitzen den Schmelzpunkt 299—300° des Lactons (B., *B.* **44**, 1973). Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol und Äther, in Alkohol und Eisessig schwer löslich in der Kälte, leicht in der Siedehitze (B., *B.* **44**, 1973). — Geht beim Erhitzen sowie beim Kochen mit verd. Mineralsäuren in das Lacton über (B., *B.* **44**, 1973, 1975). Das Lacton bildet sich auch beim Kochen mit Eisessig (B., *B.* **44**, 1973). Wird durch Chromtrioxyd in siedendem Eisessig zu Azobenzol-dicarbonsäure-(2.2') oxydiert (B.). Bei der Destillation über glühenden Zinkstaub und Kalk erhält man Anilin und Phenazin (B.). — Hydrochlorid. Nadeln. Unlöslich in konz. Salzsäure (B.). Wird durch Wasser zerlegt.

2-Phenyl-5-chlor-indazolon bezw. **2-Phenyl-5-chlor-3-oxy-indazol** $C_{13}H_9ON_2Cl$, Formel I bezw. II (*S. 114*). *B.* Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid und Pyridin auf (nicht näher beschriebene) 5-Chlor-2-phenylhydrazino-benzoesäure (FREUNDLER, *Bl.* [4] **9**, 739). — Liefert bei der Einw. von feuchtem Chlor 2-Benzolazo-3.5-dichlor-benzoesäure (FR., *C. r.* **152**, 1258).

I. $Cl\cdot C_6H_3<^{CO}_{NH}>N\cdot C_6H_5$ II. $Cl\cdot C_6H_3<^{C(OH)}_{N}>N\cdot C_6H_5$

2-[5-Chlor-2-carboxy-phenyl]-6-chlor-indazolon bezw. **4-Chlor-2-[6-chlor-3-oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure** $C_{14}H_8O_3N_2Cl_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus dem

III. $Cl\cdot C_6H_3<^{CO}_{NH}>N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$ IV. $Cl\cdot C_6H_3<^{C(OH)}_{N}>N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$

zugehörigen Lacton (Syst. No. 4553) bei mehrstündigem Erhitzen mit verd. Natronlauge (HELLER, *B.* **49**, 547). — Nadeln (aus Alkohol). Zeigt den Schmelzpunkt 335° des Lactons. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, Aceton und Essigester. — Liefert beim Erhitzen für sich sowie beim Kochen in Eisessig-Lösung, schneller in Eisessig + 50%iger Schwefelsäure das Lacton zurück.

2-Phenyl-5.7-dichlor-indazolon bezw. **2-Phenyl-5.7-dichlor-3-oxy-indazol** $C_{13}H_8ON_2Cl_2$, Formel V bezw. VI (*S. 115*). *B.* Bei

V. $Cl_2C_6H_2<^{CO}_{NH}>N\cdot C_6H_5$ VI. $Cl_2C_6H_2<^{C(OH)}_{N}>N\cdot C_6H_5$

der Reduktion von 4.6-Dichlor-azobenzol-carbonsäure-(2) mit Zinkstaub und Essigsäure + Alkohol (FREUNDLER, *Bl.* [4] **9**, 739). — Löslich in Alkalien sowie in Ammoniak (F., *C. r.* **152**, 1258; *Bl.* [4] **9**, 779). Liefert in Chloroform-Lösung mit Chlorwasserstoff ein Hydrochlorid, das durch Wasser zerlegt wird (F., *C. r.* **152**, 1258; *Bl.* [4] **9**, 780). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat, mit Chromsäure in Eisessig, mit Salpetersäure in essigsaurer oder Hypochlorit in alkal. Lösung 4.6-Dichlor-azobenzol-carbonsäure-(2) (F., *C. r.* **152**, 1257, 1258; *Bl.* [4] **9**, 783). Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 2-Phenyl-3.5.7-trichlor-indazol vom Schmelzpunkt 172,5° (S. 33) (F., *C. r.* **152**, 1257; *Bl.* [4] **9**, 782). — Kaliumsalz. Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol (F., *C. r.* **152**, 1258). — $C_{13}H_8ON_2Cl_2 + POCl_3$. *B.* Aus den Komponenten (F., *C. r.* **152**, 1258). Wird durch Wasser zersetzt.

Methylderivat $C_{14}H_{10}ON_2Cl_2 = C_{13}H_7ON_2Cl_2(CH_3)$. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-5.7-dichlor-indazolon mit Dimethylsulfat in verd. Kalilauge (FREUNDLER, *C. r.* **152**, 1258; *Bl.* [4] **9**, 783). — Prismen (aus Benzol). F: 144,5°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

Acetylderivat $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_{13}H_7ON_2Cl_2(CO\cdot CH_3)$. *B.* Bei längerer Einw. von Acetylchlorid auf 2-Phenyl-5.7-dichlor-indazolon (FREUNDLER, *C. r.* **152**, 1258; *Bl.* [4] **9**, 780). — Prismen. F: 133°.

Benzoylderivat $C_{20}H_{12}O_2N_2Cl_2 = C_{13}H_7ON_2Cl_2(CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-5.7-dichlor-indazolon mit Benzoylchlorid und verd. Kalilauge (FREUNDLER, *C. r.* **152**, 1258; *Bl.* [4] **9**, 783). — Nadeln (aus Eisessig). F: 203,5—204°. Sehr schwer löslich in Eisessig.

5.7-Dinitro-indazolon bezw. **5.7-Dinitro-3-oxy-indazol** $C_7H_4O_5N_4$, Formel VII bezw. VIII bezw. IX (*S. 115*). *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäuremethylester

VII. $(O_2N)_2C_6H_2<^{CO}_{NH}>NH$ VIII. $(O_2N)_2C_6H_2<^{C(OH)}_{NH}>N$ IX. $(O_2N)_2C_6H_2<^{C(OH)}_{N}>NH$

mit Hydrazinhydrat in warmem Alkohol (KENNER, *Soc.* **105**, 2732). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: ca. 300° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Eisessig-Chlorwasserstoff 5.7-Diamino-indazolon. Liefert beim Behandeln mit

Phosphoroxychlorid unter Druck bei 120—140° 3-Chlor-5.7-dinitro-indazol, bei 160—180° 3.5.7-Trichlor-indazol. — $Na_2C_7H_2O_5N_4 + 2H_2O$ (bei 130°). Braun. Explodiert beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Chloroform.

Acetylderivat $C_9H_6O_6N_4 = C_7H_3O_5N_4(CO \cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 5.7-Dinitro-indazolon mit Acetanhydrid (KENNER, *Soc.* **105**, 2733). — Prismen (aus Eisessig). F: 195° bis 200°. Die alkal. Lösung ist tiefrot.

2-Phenyl-5.7-dinitro-indazolon bezw. **2-Phenyl-5.7-dinitro-3-oxy-indazol** $C_{13}H_8O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_2{<}{}^{CO}_{NH}{>}N \cdot C_6H_5$ bezw. $(O_2N)_2C_6H_2{<}{}^{C(OH)}_{N}{>}N \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 15 Min. langem Kochen von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäuremethylester mit Phenylhydrazin in Alkohol (KENNER, *Soc.* **105**, 2733). Beim Kochen von 4.6-Dinitro-hydrazobenzol-carbonsäure-(2)-methylester mit Alkohol (K., *Soc.* **105**, 2736). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220° bis 250° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid unter Druck bei 120—140° 2-Phenyl-3-chlor-5.7-dinitro-indazol, bei 160—170° 2-Phenyl-3.5.7-trichlor-indazol. — $NaC_{13}H_7O_5N_4$. Amorphes Pulver. Explodiert beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform und Benzol.

2. ***6-Oxo-6.7-dihydro-indazol*** $C_7H_6ON_2$, Formel I, ist desmotrop mit 6-Oxy-indazol, S. 109.

I. HC=CH—C—CH=N; OC—CH₂—C—NH (Ring zum N)

II. HC=CH—C—CH=N; OC—CCl(NO₂)—C—NH (Ring zum N)

7-Chlor-7-nitro-6-oxo-6.7-dihydro-indazol $C_7H_4O_3N_3Cl$, Formel II. *B.* Neben geringen Mengen 7-Chlor-5-nitro-6-oxy-indazol beim Erwärmen von 7-Chlor-6-oxy-indazol mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig (FRIES, ROTH, *A.* **404**, 88). — Gelbe Krystalle. Färbt sich von 80° an dunkel und zersetzt sich bei 98°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalilaugen unter Zersetzung mit grüner Farbe. — Wird am Licht braun. Geht beim Erwärmen mit Benzol in 6.7-Dioxo-6.7-dihydro-indazol über. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3. ***2-Oxo-benzimidazolin, Benzimidazolon, N.N'-o-Phenylen-harnstoff*** bezw. ***2-Oxy-benzimidazol*** $C_7H_6ON_2 = C_6H_4{<}{}^{NH}_{NH}{>}CO$ bezw. $C_6H_4{<}{}^{N}_{NH}{>}C \cdot OH$ *(S. 116)*. *B.* Bei längerem Erhitzen von [2-Amino-phenyl]-harnstoff auf 150° (PELLIZZARI, *G.* **49** I, 22). Aus 1-Oxy-benzimidazol (S. 35) beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Alkali, beim Erhitzen mit Wasser oder verd. Salzsäure im Rohr auf ca. 200° oder am besten beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 230° (NIEMENTOWSKI, *B.* **43**, 3021, 3023). — F: 307° (P.), 310° bis 312° (N.). Sehr beständig gegen hohe Temperaturen und verschiedene Agenzien (N.).

Benzimidazolon-imid bezw. **2-Amino-benzimidazol** $C_7H_7N_3 = C_6H_4{<}{}^{NH}_{NH}{>}C{:}NH$ bezw. $C_6H_4{<}{}^{N}_{NH}{>}C \cdot NH_2$, **N.N'-o-Phenylen-guanidin** *(S. 116)*. *B.* Beim Behandeln von N.N'-o-Phenylen-N''-benzoyl-guanidin oder von N.N'-o-Phenylen-N''-cinnamoyl-guanidin mit Kalilauge (PIERRON, *C. r.* **151**, 1365). Bei mehrstündigem Kochen von [N.N'-o-Phenylen-guanyl]-harnstoff oder von N.N'-o-Phenylen-N.N''-dicyan-guanidin (S. 242) mit verd. Salzsäure (PELLIZZARI, GAITER, *G.* **48** II, 173). — F: 224° (PE., G.). Ziemlich schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion (PE., G.). Ziemlich leicht löslich in Kalilauge (PE., G.). — Gibt mit Hypochloriten und Hypobromiten eine blaue Färbung, die über Grün in Gelbbraun umschlägt (PE., G.). — $C_7H_7N_3 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Explodiert bei 225° (PE., G.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Chloroplatinat $2C_7H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4 + {}^1/{}_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Erweicht gegen 225° und schmilzt dann unter Zersetzung (PE., G.). — Pikrat $C_7H_7N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: gegen 270° (Zers.) (PE., G.). — Acetat $C_7H_7N_3 + C_2H_4O_2$. Krystalle. F: 218° (PE., G.). Löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion. — Carbonat $2C_7H_7N_3 + H_2CO_3$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (PE., G.). Spaltet beim Erhitzen für sich oder mit Wasser Kohlendioxyd ab.

Benzimidazolon-acetimid, N.N'-o-Phenylen-N''-acetyl-guanidin $C_9H_9ON_3 = C_6H_4{<}{}^{NH}_{NH}{>}C{:}N \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von N.N'-o-Phenylen-guanidin mit Acetanhydrid in der Wärme (PELLIZZARI, GAITER, *G.* **48** II, 175). — Nadeln (aus Alkohol). F: 314—315° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

Benzimidazolon-benzimid, N.N′-o-Phenylen-N″-benzoyl-guanidin $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C{:}N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form *(S. 118)*. *B.* Beim Kochen von Benzoylcyanamid mit salzsaurem o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung (Pierron, *C. r.* **151**, 1365). — F: 237° (Pie.), 236° (Pellizzari, Gaiter, *G.* **48** II, 176). — Wird durch Kalilauge in Benzoesäure und N.N′-o-Phenylen-guanidin gespalten (Pie.). Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure N.N′-o-Phenylen-harnstoff (Pe., G.).

Benzimidazolon-cinnamoylimid, N.N′-o-Phenylen-N″-cinnamoyl-guanidin $C_{16}H_{13}ON_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C{:}N\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus (nicht näher beschriebenem) Cinnamoylcyanamid (Pierron, *C. r.* **151**, 1366). — Nadeln (aus Alkohol oder Pyridin). F: 262°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aceton und Äther, schwer in kaltem Alkohol. — Wird durch Kalilauge in Zimtsäure und N.N′-o-Phenylen-guanidin gespalten.

Benzimidazolon-aminoformylimid, N.N′-o-Phenylen-N″-aminoformyl-guanidin ([N.N′-o-Phenylen-guanyl]-harnstoff) $C_8H_8ON_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C{:}N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei kurzem Kochen von N.N′-o-Phenylen-N″-cyan-guanidin mit verd. Salzsäure (Pellizzari, Gaiter, *G.* **48** II, 170). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in Kalilauge. — Liefert beim Erhitzen auf 180—200° N.N′-Bis-benzimidazolinyliden-biuret (s. u.). Geht bei längerem Erhitzen mit verd. Salzsäure in N.N′-o-Phenylen-guanidin über. — $C_8H_8ON_4 + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich gegen 255—260°. Leicht löslich in angesäuertem Wasser. Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure. — Chloroplatinat $2C_8H_8ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_8H_8ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

N.N′-Bis-benzimidazolinyliden-biuret, Bis-[o-phenylen-guanyl]-biuret $C_{16}H_{13}O_2N_7 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C{:}N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot N{:}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von [N.N′-o-Phenylen-guanyl]-harnstoff auf 180—200° (Pellizzari, Gaiter, *G.* **48** II, 172). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Benzimidazolon-cyanimid, N.N′-o-Phenylen-N″-cyan-guanidin $C_8H_6N_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C{:}N\cdot CN$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von N.N′-o-Phenylen-N.N″-dicyan-guanidin mit verd. Kalilauge (Pellizzari, Gaiter, *G.* **48** II, 167). — Nadeln (aus Wasser). Wird gegen 240° gelb, erweicht bei 250—260° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schwer löslich in Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösung, leicht in Kalilauge. — Gibt beim Behandeln mit Bromwasser ein Dibromderivat $C_8H_4N_4Br_2$ (weißer Niederschlag). Liefert beim Erhitzen mit konz. Kalilauge im Rohr auf 140° N.N′-o-Phenylen-guanidin. Gibt bei Einw. von Bromcyan in verd. Kalilauge das Ausgangsmaterial zurück (P., G., *G.* **48** II, 180). — $AgC_8H_5N_4$. Niederschlag.

Benzimidazolon-imid-carbonsäure-(1)-amid bezw. **2-Amino-benzimidazol-carbonsäure-(1)-amid** $C_8H_8ON_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N(CO\cdot NH_2)}>C{:}NH$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CO\cdot NH_2)}>C\cdot NH_2$, **N.N′-o-Phenylen-N-aminoformyl-guanidin.** *B.* Bei Einw. von Wasser auf [2-Cyanamino-phenyl]-harnstoff (Pellizzari, *G.* **49** I, 25). — Nicht rein erhalten. Sehr leicht löslich. — Wenig beständig. Zersetzt sich in Lösung unter Bildung von N.N′-o-Phenylen-guanidin. — Pikrat $C_8H_8ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Zersetzt sich bei 250—260°.

Benzimidazolon-imid-carbonsäure-(1)-iminoäthyläther, N.N′-o-Phenylen-guanidin-N-carbonsäureiminoäthyläther $C_{10}H_{12}ON_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N[C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5]}>C{:}NH$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von N.N′-o-Phenylen-guanidin mit Bromcyan und Natriumäthylat in Alkohol (Pellizzari, Gaiter, *G.* **48** II, 178). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Löslich in verd. Salzsäure. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge N.N′-o-Phenylen-guanidin zurück. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{12}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 222—224° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

1-Cyan-benzimidazolon-imid, N.N′-o-Phenylen-N-cyan-guanidin $C_8H_6N_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N(CN)}>C{:}NH$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von N.N′-o-Phenylen-guanidin mit Bromcyan in Alkohol (Pellizzari, Gaiter, *G.* **48** II, 176). —

Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich bei 173—175°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in Salzsäure. — Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht eine gelbe, amorphe, unlösliche Substanz. Bei Einw. von Kalilauge wird N.N'-o-Phenylen-guanidin zurückgebildet. — Chloroplatinat $2C_8H_8N_4+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Bräunt sich bei 100°. Wird durch siedendes Wasser verändert.

1-Cyan-benzimidazolon-cyanimid, N.N'-o-Phenylen-N.N''-dicyan-guanidin $C_9H_5N_5 = C_6H_4{<}\substack{NH\\N(CN)}{>}C{:}N\cdot CN$ bezw. desmotrope Form *(S. 119)*. *B.* Bei längerer Einw. von Bromcyan auf α-Cyan-phenylhydrazin in wäßr. Suspension bei Gegenwart von Calciumcarbonat (Pellizzari, Gaiter, *G.* **48** II, 164). Beim Behandeln von N.N'-o-Phenylen-N''-cyan-guanidin mit Bromcyan in verd. Kalilauge (P., G., *G.* **48** II, 180). — Farblose Krystalle (aus Aceton oder Natriumacetat-Lösung). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Liefert beim Behandeln mit Alkalicarbonaten die entsprechenden Salze. — Gibt bei Einw. von Salzsäure N.N'-o-Phenylen-guanidin, bei Einw. von Kalilauge N.N'-o-Phenylen-N''-cyan-guanidin. Löst sich in Ammoniak unter Bildung einer Verbindung $C_9H_8N_6$, in Ammoniumsulfid-Lösung unter Bildung einer additionellen Verbindung mit Schwefelwasserstoff.

5-Nitro-benzimidazolon $C_7H_5O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 119)*. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-phenylendiamin-(1.2) mit Harnstoff auf 170—180° (Kym, Ratner, *B.* **45**, 3243). Bei längerem Kochen von 2-Chlor-5(bezw. 6)-nitro-benzimidazol mit konz. Salzsäure (K., R., *B.* **45**, 3254). — F: 308°. Leicht löslich in Eisessig. Löslich in konz. Salzsäure. Die Lösungen in Alkalien und konz. Ammoniak sind orangegelb. — Gibt beim Auflösen in rauchender Salpetersäure 5.6-Dinitro-benzimidazolon. Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150° 2-Chlor-5(bezw. 6)-nitro-benzimidazol.

5-Nitro-benzimidazolon-imid $C_7H_6O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_3{<}\substack{NH\\NH}{>}C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-5(bezw. 6)-nitro-benzimidazol mit Ammoniak im Rohr auf 220° (Kym, Ratner, *B.* **45**, 3254). — Gelbe, wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 189—190°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Löslich in Natronlauge mit orangegelber Farbe. — Liefert ein farbloses, in verd. Salzsäure unlösliches Acetylderivat.

5-Nitro-benzimidazolon-anil $C_{13}H_{10}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_3{<}\substack{NH\\NH}{>}C{:}N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-5(bezw. 6)-nitro-benzimidazol mit Anilin (Kym, Ratner, *B.* **45**, 3254). — Bräunliche Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 278°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in verd. Salzsäure. Löslich in verd. Natronlauge mit rotgelber Farbe.

5.6-Dinitro-benzimidazolon $C_7H_4O_5N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Auflösen von 5-Nitro-benzimidazolon in rauchender Salpetersäure (Kym, Ratner, *B.* **45**, 3244). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in verd. Alkalien mit roter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Eisen und wäßrig-alkoholischer Salzsäure 5.6-Diamino-benzimidazolon. Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 180—210° 6-Nitro-5-amino-benzimidazolon; reagiert analog mit Anilin. — Natriumsalz. Rote Krystalle.

4. ***N.N'-p-Phenylen-harnstoff*** $C_7H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel. Über einen polymeren p-Phenylenharnstoff s. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 21.

3. Oxo-Verbindungen $C_8H_8ON_2$.

1. ***N.N'-Benzal-harnstoff*** $C_8H_8ON_2 = HN{<}\substack{CH(C_6H_5)\\CO}{>}NH$.

N-Phenyl-N.N'-benzal-harnstoff („1.4-Diphenyl-uretidon") $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot N{<}\substack{CH(C_6H_5)\\CO}{>}NH$. *B.* Beim Behandeln von Benzalanilin mit Kaliumcyanat in Eisessig unter Kühlung (Hale, Lange, *Am. Soc.* **41**, 384). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 224—225° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Essigester, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und Wasser. — Wird durch Säuren, Alkalien oder heißes Wasser langsam in Benzaldehyd und Phenylharnstoff gespalten.

N-Phenyl-N.N'-benzal-N'-acetyl-harnstoff $C_{16}H_{14}O_2N_2 =$ $C_6H_5\cdot N\langle^{CH(C_6H_5)}_{CO}\rangle N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HALE, LANGE, *Am. Soc.* **41**, 385). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 237°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Essigester und Eisessig, unlöslich in Chloroform, Benzol, Äther, Ligroin und Wasser.

ω-o-Tolyl-ms.ω'-benzal-dithiobiuret, o-Tolyldithiophenylalduret $C_{16}H_{15}N_3S_2 =$ $HN\langle^{CH(C_6H_5)}_{CS}\rangle N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von ω-o-Tolyl-dithiobiuret und Benzaldehyd (FROMM, *A.* **394**, 283). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 207°. — Liefert beim Behandeln mit Benzylchlorid und Natronlauge die Verbindung $N\langle^{CH(C_6H_5)}_{C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)}\rangle N\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (S. 109).

2. ***2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin*** $C_8H_8ON_2 = C_6H_4\langle^{NH\cdot CH_2}_{NH\cdot CO}$.

2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin-N-essigsäure $C_{10}H_{10}O_3N_2 = NC_8H_7ON\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 125)*. *B.* Aus 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin und Chloressigsäure in wäßr. Lösung (REISSERT, *B.* **47**, 677; vgl. PERKIN, RILEY, *Soc.* **123** [1923], 2406).

3. ***2-Oxo-4-methyl-benzimidazolin, 4-Methyl-benzimidazolon*** $C_8H_8ON_2$, Formel I.

I. [Strukturformel: Benzolring mit CH_3, $-NH\rangle CO$, $-NH/$] II. [Strukturformel: wie I, mit $O_2N\cdot$]

6-Nitro-4-methyl-benzimidazolon $C_8H_7O_3N_3$, Formel II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-2.3-diaminotoluol mit Harnstoff auf 160—170° (KYM, RINGER, *B.* **48**, 1676). — Nadeln (aus Wasser). F: 329—330°. Unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in verd. Natronlauge mit rotgelber Farbe. — Natriumsalz. Ziegelrote Krystalle.

4. ***2-Oxo-5-methyl-benzimidazolin, 5-Methyl-benzimidazolon, N.N'-[asymm.-o-Toluylen]-harnstoff*** $C_8H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 126)*. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Milchsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] in saurer Lösung (ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 15). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 292—295°.

[Strukturformel: $CH_3\cdot$ Benzolring $-NH\rangle CO$, $-NH/$]

1.3-Diacetyl-5-methyl-benzimidazolon $C_{12}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3\langle^{N(CO\cdot CH_3)}_{N(CO\cdot CH_3)}\rangle CO$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 18). — Nadeln. F: 176°.

4.6-Dinitro-5-methyl-benzimidazolon $C_8H_6O_5N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 5-Methyl-benzimidazolon in konz. Schwefelsäure mit Kaliumnitrat auf 80—90° (MARON, D.R.P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 134). — Gelbliches Pulver. F: 320° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in Säuren. Löslich in Alkalien mit roter Farbe.

[Strukturformel: Benzolring mit NO_2, $CH_3\cdot$, $O_2N\cdot$, $-NH\rangle CO$, $-NH/$]

4. Oxo-Verbindungen $C_9H_{10}ON_2$.

1. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazolidin, 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazolidon-(5 bezw. 3)*** $C_9H_{10}ON_2 = \begin{matrix} H_2C & — & CH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot NH \end{matrix}$.

1-Nitroso-5-phenyl-pyrazolidon-(3) $C_9H_9O_2N_3 = \begin{matrix} H_2C & — & CH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot N\cdot NO \end{matrix}$ *(S. 130)*. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). — $NH_4C_9H_8O_2N_3$. Fast farblose Nadeln. F: 147° (Zers.) (MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **83**, 530). — $Cu(C_9H_8O_2N_3)_2 + 2H_2O$. Grünlichblaue Krystalle. Sintert gegen 153—155°. Schwer löslich in Wasser. — $AgC_9H_8O_2N_3$. Hellgelbes Pulver. F: 144—145°. Schwer löslich in Wasser. Wird am Licht braun. Verpufft beim Erhitzen. — $Ba(C_9H_8O_2N_3)_2 + H_2O$. Nadeln. Sintert gegen 200°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat des Ammoniumsalzes $NH_4C_9H_8O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 127°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

2-Nitroso-1-äthyl-3-phenyl-pyrazolidon-(5) $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———}CH\cdot C_6H_5\\ OC\cdot N(C_2H_5)\cdot N\cdot NO\end{array}$.
B. Aus dem Silbersalz des 1-Nitroso-5-phenyl-pyrazolidons-(3) bei 4-stdg. Erwärmen mit Äthyljodid in Äther (MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **83**, 534). — Nadeln (aus Äther). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in warmem Äther.

2. ***4-Oxo-2-phenyl-imidazolidin, 2-Phenyl-imidazolidon-(4)*** $C_9H_{10}ON_2$ = $\begin{array}{l}OC\cdot NH\\ H_2C\cdot NH\end{array}\!\!>\!CH\cdot C_6H_5$.

1.3-Bis-benzalamino-2-phenyl-imidazolidon-(4) („Tribenzalhydrazinoacethydrazid") $C_{23}H_{20}ON_4$ = $\begin{array}{l}OC\cdot N(N:CH\cdot C_6H_5)\\ H_2C\cdot N(N:CH\cdot C_6H_5)\end{array}\!\!>\!CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Umsetzen von Chloressigsäureäthylester mit Hydrazinhydrat und Schütteln des entstandenen Hydrazinoacethydrazids mit Wasser und Benzaldehyd (CURTIUS, HUSSONG, *J. pr.* [2] **83**, 256). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (Zers.). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester, sehr schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Benzalhydrazinoessigsäure-benzalhydrazid.

3. ***2-Oxo-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin*** $C_9H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: CH_3-Benzolring mit CH_2—NH, NH—CO)

2-Oxo-1.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{10}H_{12}ON_2$= $CH_3\cdot C_6H_3\!<\!\begin{array}{l}CH_2\text{——}NH\\ N(CH_3)\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Kochen von [6-Methylcyanamino-3-methyl-benzyl]-acetat (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 248) mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3057). — F: 59—60°. Kp_8: 166—168°. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 214°.

5. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{14}ON_2$.

1. ***Lactam der 2-[α-Amino-α-äthyl-propyl]-pyridin-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Pyridinring (N) mit CO und $C(C_2H_5)_2$ >NH)

Lactam der 2-[α-Anilino-α-äthyl-propyl]-pyridin-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{18}ON_2$ = $NC_5H_3\!<\!\begin{array}{c}CO\\ C(C_2H_5)_2\end{array}\!\!>\!N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Lacton der 2-[α-Oxy-α-äthyl-propyl]-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 4278) beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 200—220° (SIMONIS, COHN, *B.* **47**, 1243). — Gelbes Öl. Kp_{30}: 115—118°. Unlöslich in Wasser.

Lactam der 2-[α-p-Toluidino-α-äthyl-propyl]-pyridin-carbonsäure-(3) $C_{18}H_{20}ON_2$ = $NC_5H_3\!<\!\begin{array}{c}CO\\ C(C_2H_5)_2\end{array}\!\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SIMONIS, COHN, *B.* **47**, 1244). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 131°.

2. ***Cytisin*** $C_{11}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 134)*.

$\begin{array}{l}HC\text{—}CH\text{=}C\text{——}CH\text{—}CH_2\\ HC\text{—}CO\text{—}N\quad CH_2\ NH\\ \qquad\qquad CH_2\text{—}CH\text{—}CH_2\end{array}$

Brechungsindices der Krystalle von Cytisin und Cytisinhydrochlorid: BOLLAND, *M.* **31**, 415. Das Hydrochlorid zeigt blaue Triboluminescenz (VAN ECK, *C.* **1911** II, 343). — Oxydation mit Bariumpermanganat: SPÄTH, *M.* **40**, 25. Bleibt beim Erhitzen mit verdünnter oder konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure auf 200—250° größtenteils unverändert (EWINS, *Soc.* **103**, 99). Einw. von Bromcyan: FREUND, GAUFF, *Ar.* **256**, 42. — Einw. des Dihydrochlorids auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 310. Cytisin ist hinsichtlich der physiologischen Wirkung dem Nicotin außerordentlich ähnlich (DALE, LAIDLAW, *J. Pharmacol. exp. Ther.* **3**, 220; vgl. *J. Physiology* **45**, 1; *C.* **1912** II, 1679; FÜHNER, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **29**, 169; *C.* **1919** II, 860; vgl. a. W. E. DIXON in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, 2. Bd., 2. Hälfte [Berlin 1924], S. 714).

N-Methyl-cytisin $C_{12}H_{16}ON_2$ = $NC_{11}H_{13}ON\cdot CH_3$ *(S. 136)*. *V.* und *B.* Aus Rhizom und Wurzeln vom blauen Hahnenfuß (Caulophyllum thalictroides Michaux) durch Extraktion mit Chloroform (POWER, SALWAY, *Soc.* **103**, 194). Beim Erwärmen von Cytisin mit p-Toluolsulfonsäuremethylester (FREUND, GAUFF, *Ar.* **256**, 44). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther)

(P., S.). F: 136° (F., G.), 137° (P., S.). — Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und verd. Salzsäure im Rohr auf 100° C.C′-Methylen-bis-[N-methyl-cytisin] (Syst. No. 4144) (F., G.). — Die physiologische Wirkung ist der des Cytisins sehr ähnlich, jedoch bedeutend schwächer (P., S., *Soc.* **103**, 208). — $C_{12}H_{16}ON_2 + 2HCl + H_2O$. Prismen (aus Alkohol + Essigester). Zersetzt sich bei 250—255° (P., S., *Soc.* **103**, 194). — Chloroaurat $C_{12}H_{16}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 205° (P., S.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Sintert von 200° an; F: 228° (P., S.). — p-Toluolsulfonat. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 243° (F., G.).

6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_8H_6ON_2$.

1. ***ω-Diazo-acetophenon, Benzoyldiazomethan, Phenylglyoxal-ω-diazid*** $C_8H_6ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot HC<^{N}_{N}$ *(S. 142)* s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 362.

2. ***1-Oxo-1.2-dihydro-phthalazin, Phthalazon*** $C_8H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CH=N … CO—NH]

N-Phenyl-phthalazon $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<^{CH:N}_{CO\cdot N\cdot C_6H_5}$ *(S. 143)*. *B.* Man behandelt Phthalaldehydsäurephenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 87) mit Essigsäure und erwärmt das entstandene (nicht näher beschriebene) 3-Phenylhydrazino-phthalid mit Eisessig (Mitter, Sen, *Soc.* **115**, 1147). — Nadeln. F: 105°.

3. ***4-Oxo-3.4 (bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin, Chinazolon-(4)*** bezw. ***4-Oxy-chinazolin*** $C_8H_6ON_2$, Formel I bezw. II bezw. III *(S. 143)*. Überführung in Azofarbstoffe: Bogert, D. R. P. 228796; *C.* **1911** I, 51; *Frdl.* **10**, 810.

[Formeln: I. Benzolring mit CO—NH, N=CH; II. Benzolring mit CO—N, NH—CH; III. Chinazolinring mit OH]

3-Methyl-chinazolon-(4) $C_9H_8ON_2 = C_6H_4<^{CO\cdot N\cdot CH_3}_{N=CH}$ *(S. 144)*. Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser), F: 70—71° (korr.); wasserfreie Krystalle (aus Chloroform), F: 105° (korr.) (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 526). Dementsprechend ist auch der im *Hptw.* angeführte Schmelzpunkt von 71° (Knape, *J. pr.* [2] **43**, 216) auf die Krystallwasser enthaltende Verbindung zu beziehen (B., G.).

3-Methyl-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<^{CO——N\cdot CH_3}_{N(CH_3)(OH):CH}$ *(S. 144)*. — Jodid $C_{10}H_{11}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von Chinazolon-(4) mit 2 Mol Methyljodid im Rohr auf 100° (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 686). Beim Behandeln von 4-Methoxy-chinazolin mit Methyljodid (B., G.). Krystalle (aus Methanol). F: 274° (korr.). Löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich oder unlöslich in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol.

3-Äthyl-chinazolon-(4) $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_4<^{CO\cdot N\cdot C_2H_5}_{N=CH}$. *B.* Beim Kochen von Chinazolon-(4) mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 526). — Nadeln (aus Äther). F: 102° (korr.). Kp_{15}: 182°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol.

3-Methyl-chinazolon-(4)-hydroxyäthylat-(1) $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<^{CO——N\cdot CH_3}_{N(C_2H_5)(OH):CH}$. — Jodid $C_{11}H_{13}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-chinazolon-(4) mit Äthyljodid im Rohr auf 110° (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 687). Gelbliche Prismen (aus Methanol). F: 230° (korr.; Zers.).

3 - Äthyl - chinazolon - (4) - hydroxymethylat - (1) $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{———}N\cdot C_2H_5\\ N(CH_3)(OH):CH\end{matrix}\right.$. — Jodid $C_{11}H_{13}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Äthyl-chinazolon-(4) mit Methyljodid im Rohr auf 110° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 688). Schuppen (aus Methanol). F: 258° (unkorr.; Zers.). Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich oder unlöslich in kaltem Wasser, Aceton, Chloroform, Äther und Benzol.

3 - Äthyl - chinazolon - (4) - hydroxyäthylat - (1) $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{———}N\cdot C_2H_5\\ N(C_2H_5)(OH):CH\end{matrix}\right.$. — Jodid $C_{12}H_{15}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Äthyl-chinazolon-(4) mit Äthyljodid im Rohr auf 110° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 688). Gelbliche Nadeln (aus Methanol + Äther). F: 181° (korr.). Löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther.

3-Benzyl-chinazolon-(4) $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ N{=}CH\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Kochen von Chinazolon-(4) mit Benzylchlorid und methylalkoholischer Kalilauge (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 527). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 116° (korr.). Schwer löslich in Äther und in kaltem Chloroform, Benzol, Aceton und Alkohol.

3 - Benzyl - chinazolon - (4) - hydroxymethylat - (1) $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{———}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ N(CH_3)(OH):CH\end{matrix}\right.$. — Jodid $C_{16}H_{15}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Benzyl-chinazolon-(4) mit Methyljodid im Rohr auf 110° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 689). Cremefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 188° (korr.). Löslich in Wasser und Chloroform, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther und Benzol.

x-Brom-chinazolon-(4) $C_8H_5ON_2Br = C_6H_3Br\left<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ N{=}CH\end{matrix}\right.$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Chinazolon-(4) mit Brom und rauchender Schwefelsäure auf 115° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 528). — Flockige Masse (aus verd. Kalilauge mit Essigsäure gefällt). F: 258° (unkorr.). Löslich in Aceton, Methanol und Alkohol, unlöslich oder schwer löslich in Wasser, Benzol, Äther und Chloroform.

6 - Nitro - chinazolon-(4) $C_8H_5O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-anthranilsäure mit Formamid auf 150—170° (BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* **41**, 2067). Beim Erwärmen von Chinazolon-(4) mit Salpeterschwefelsäure (B., GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 529). — Bräunliche Krystalle (aus Alkalilauge mit Essigsäure gefällt). F: 286—287° (korr.) (B., Sc.). Löslich in heißem Wasser, Methanol und Alkohol, unlöslich oder sehr schwer löslich in Benzol, Äther und Chloroform; löslich in verd. Natronlauge mit gelber bis roter Farbe (B., G.).

$O_2N\cdot$ [Benzolring] $\left<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ N{=}CH\end{matrix}\right.$

3-Methyl-6-nitro-chinazolon-(4) $C_9H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_3\left<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot CH_3\\ N{=}CH\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-chinazolon-(4) mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 530). Beim Erwärmen von 3-Methyl-chinazolon-(4) mit Salpeterschwefelsäure (B., G.). — Krystalle (aus Methanol). F: 196° (korr.) Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol, fast unlöslich in Äther.

3 - Methyl - 6 - nitro - chinazolon - (4) - hydroxymethylat - (1) $C_{10}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_3\left<\begin{matrix}CO\text{———}N\cdot CH_3\\ N(CH_3)(OH):CH\end{matrix}\right.$. — Jodid $C_{10}H_{10}O_3N_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-6-nitro-chinazolon-(4) mit Methyljodid im Rohr auf 130° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 692). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 228,5° (korr.).

3-Äthyl-6-nitro-chinazolon-(4) $C_{10}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_3\left<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_2H_5\\ N{=}CH\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Kochen von 3-Äthyl-chinazolon-(4) mit Salpeterschwefelsäure (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 530). — Nadeln (aus Wasser). F: 165° (korr.). Löslich in Alkohol.

2. Oxo-Verbindungen $C_9H_8ON_2$.

1. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazolin, 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_9H_8ON_2 = \begin{matrix}H_2C\text{——}C\cdot C_6H_5\\ OC\cdot NH\cdot N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot C_6H_5\\ OC\cdot NH\cdot NH\end{matrix}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen *(S. 148)*. Fluoresciert stark in alkoh. Lösung (ROSANOW, Ж.

48, 1232; *C.* **1923** III, 1080). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: R. — Spaltet bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL nur einen Bruchteil des Stickstoffs ab (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 275). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_8ON_2 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 198° (korr.; Zers.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 797).

3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-imid oder **5(bezw. 3)-Amino-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazol** $C_9H_9N_3$ = $\begin{array}{l} H_2C \text{——} C\cdot C_6H_5 \\ HN:C\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC \text{==} C\cdot C_6H_5 \\ HN:C\cdot NH\cdot NH \end{array}$ oder $\begin{array}{l} HC \text{——} C\cdot C_6H_5 \\ H_2N\cdot C\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC \text{==} C\cdot C_6H_5 \\ H_2N\cdot C:N\cdot NH \end{array}$ *(S. 148)*. *B.* Aus Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) und Hydrazinhydrat in Alkohol bei 150—200° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 8). — Gibt beim Diazotieren ein Diazoniumsalz, das in trocknem Zustand beim Reiben oder beim Erhitzen auf 98° verpufft und in alkal. Lösung mit Resorcin zu 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazol-⟨5(bezw. 3)azo4⟩-resorcin (Syst. No. 3784) kuppelt. Beim Einleiten von Stickoxyden in die siedende Lösung in Eisessig entsteht eine rotbraune, amorphe, bei 205° schmelzende Verbindung $C_{11}H_{10}O_2N_4$.

1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5) $C_{15}H_{12}ON_2$ = $\begin{array}{l} H_2C \text{——} C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 149)*. Verwendung zur Darstellung von o-Oxy-azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 253287; *C.* **1912** II, 1955; *Frdl.* **10**, 842.

1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{15}H_{11}ON_2Br$ = $\begin{array}{l} H_2C \text{——} C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erwärmen von 4-Brom-phenylhydrazin mit Benzoylessigester in Alkohol (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1515). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°.

1-o-Tolyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{14}ON_2$ = $\begin{array}{l} H_2C \text{——} C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von o-Tolylhydrazin und Benzoylessigester auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **373**, 176). — Blättchen (aus Alkohol). F: 191° (M). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (M.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 150° 1-o-Tolyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol (S. 44) (M.). Gibt beim Erhitzen mit Orthoameisensäureester auf 120° 4.4'-Methenyl-bis-[1-o-tolyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4147), beim Kochen mit N.N'-Diphenyl-formamidin in Xylol 1-o-Tolyl-4-anilinomethylen-3-phenyl-pyrazolon-(5) (S. 351) (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1512, 1513).

1-Benzyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{14}ON_2$ = $\begin{array}{l} H_2C \text{——} C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei schwachem Erwärmen von Benzoylessigester und Benzylhydrazin (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 52). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204—205°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin, Äther und Wasser; leicht löslich in verd. Natronlauge, löslich in warmer verdünnter Salzsäure, unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure.

1-[2.4-Dimethyl-benzyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{18}ON_2$ = $\begin{array}{l} H_2C \text{——} C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N[CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2]\cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzylhydrazin und Benzoylessigester bei 70—80° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 151). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien und Ammoniak. — Verhalten beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120°: C.

1-Acetyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. **1-Acetyl-5-amino-3-phenyl-pyrazol** $C_{11}H_{11}ON_3$ = $\begin{array}{l} H_2C \text{——} C\cdot C_6H_5 \\ HN:C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC \text{——} C\cdot C_6H_5 \\ H_2N\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-imid mit Essigsäureanhydrid unter Kühlung (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 9). — Prismen. F: 162°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther. — Gibt ein weißes Silbersalz.

1-Acetyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-acetimid bezw. **1-Acetyl-5-acetamino-3-phenyl-pyrazol** $C_{13}H_{13}O_2N_3$ = H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot CO\cdot N:C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. HC——$C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-imid mit Essigsäureanhydrid (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 10). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°.

1-Anilinothioformyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. **5-Amino-3-phenyl-pyrazol-thiocarbonsäure-(1)-anilid** $C_{16}H_{14}N_4S$ = H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $HN:C\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N$ bezw. HC——$C\cdot C_6H_5$ / $H_2N\cdot C\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-imid mit Phenylsenföl auf 100° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 10). — Krystalle. F: 187°.

1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{12}O_3N_2$ = H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Lösen des Lactons des 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-oxy-3-phenyl-pyrazols (Phenyl-pyrazoisocumarazon) $CO\cdot O\cdot C:CH$ / $C_6H_4\cdot N$—N $>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4554) in Alkalilauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **373**, 193). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 197° (Zers.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalicarbonat-Lösungen. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung. Liefert beim Erhitzen oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder Zinkchlorid Phenyl-pyrazoisocumarazon. Liefert beim Behandeln mit Natriumhypochlorit in essigsaurer Lösung 1-[2-Carboxy-phenyl]-4.5-dichlor-5-oxy-3-phenyl-Δ^2-pyrazolin(?) (S. 249). Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad entsteht 1-[2-Carboxy-phenyl]-4-nitro-3-phenyl-pyrazolon-(5) (S. 249). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid Chlor-phenyl-pyrazoisocumarazon $CO\cdot O\cdot C:CCl$ / C_6H_4—N—N $>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4554). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat in Alkohol im Rohr auf 170° entsteht Phenyl-oximido-pyrazoisocumarazon $CO\cdot N(OH)\cdot C:CH$ / C_6H_4——N—N $>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3882). 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung im Rohr auf 140—150° Phenyl-hydrazino-pyrazoisocumarazon $CO\cdot N(NH_2)\cdot C:CH$ / C_6H_4——N—N $>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3882). Dieses entsteht auch beim Erhitzen mit salzsaurem Semicarbazid, Natriumacetat und Alkohol im Rohr auf 130° bis 135°, während bei 140—150° Phenyl-imino-pyrazoisocumarazon $CO\cdot NH\cdot C:CH$ / C_6H_4—N—N $>C\cdot C_6H_5$ gebildet wird. Beim Erhitzen mit salzsaurem Semicarbazid, Kaliumacetat und Wasser im Rohr auf 120° bildet sich Phenyl-semicarbazino-pyrazoisocumarazon $CO\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C:CH$ / C_6H_4——N—N $>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3882). — Mit Ferrichlorid in Alkohol entsteht eine braunrote Färbung. — $Ba(C_{16}H_{11}O_3N_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

1-[2-Carbäthoxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{16}O_3N_2$ = H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) mit alkoh. Schwefelsäure (MICHAELIS, *A.* **373**, 194). — Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 133°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser. — Bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Phenyl-pyrazoisocumarazon.

1-Piperonyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{14}O_3N_2$ = H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N[CH_2\cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CH_2]\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Schütteln von Piperonylhydrazin mit Benzoylessigester (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 473). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 144,5°. Leicht löslich in Eisessig und kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther; leicht löslich in konz. Salzsäure, Natronlauge und Ammoniak. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine gelbrote Färbung.

1-[2-Carboxy-phenyl]-4.5-dichlor-5-oxy-3-phenyl-Δ^2-pyrazolin (?) $C_{16}H_{12}O_3N_2Cl_2$ =
$ClHC$——————$C\cdot C_6H_5$
$HO\cdot ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$ (?). *B.* Beim Behandeln von 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) mit Natriumhypochlorit in essigsaurer Lösung (MICHAELIS, *A.* **373**, 195). — Nadeln. F: 208° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonaten. — Läßt sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren. Beim Behandeln mit Alkohol entstehen gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 210—211°.

1-Phenyl-3-[2-chlor-phenyl]-pyrazolon-(5)-imid bezw. 1-Phenyl-5-amino-3-[2-chlor-phenyl]-pyrazol $C_{15}H_{12}N_3Cl$ = H_2C——————$C\cdot C_6H_4Cl$ / $HN\!:\!C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.
HC——————$C\cdot C_6H_4Cl$ / $H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Chlor-benzo-acetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 323) und essigsaurem Phenylhydrazin in Alkohol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 181). — Nadeln. F: 137°.

1-Phenyl-3-[3-chlor-phenyl]-pyrazolon-(5)-imid bezw. 1-Phenyl-5-amino-3-[3-chlor-phenyl]-pyrazol $C_{15}H_{12}N_3Cl$ = H_2C——————$C\cdot C_6H_4Cl$ / $HN\!:\!C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.
HC——————$C\cdot C_6H_4Cl$ / $H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 183). — Krystalle. F: 108°.

1-Phenyl-3-[4-chlor-phenyl]-pyrazolon-(5)-imid bezw. 1-Phenyl-5-amino-3-[4-chlor-phenyl]-pyrazol $C_{15}H_{12}N_3Cl$ = H_2C——————$C\cdot C_6H_4Cl$ / $HN\!:\!C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.
HC——————$C\cdot C_6H_4Cl$ / $H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog dem 2-Chlor-Derivat (s. o.) (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 182). — Nadeln. F: 185°.

1-o-Tolyl-4-brom-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{13}ON_2Br$ =
$BrHC$——————$C\cdot C_6H_5$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf 1-o-Tolyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) in Eisessig (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1517). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°.

1-[2.4-Dimethyl-benzyl]-4-nitro-3-phenyl-pyrazolon-(5) (?) $C_{18}H_{17}O_3N_3$ =
$O_2N\cdot HC$——————$C\cdot C_6H_5$
$OC\cdot N[CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2]\cdot N$ (?) bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Silbersalz einer Verbindung, der vermutlich obenstehende Konstitution zukommt, entsteht, wenn man 1-[2.4-Dimethyl-benzyl]-4-isonitroso-3-phenyl-pyrazolon-(5) (S. 349) mit Silbernitrat in Eisessig umsetzt und das entstandene Produkt mit Eisessig erwärmt (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 153). — $AgC_{18}H_{16}O_3N_3$. Grünes Pulver. Zersetzt sich bei 236°.

1-[2-Carboxy-phenyl]-4-nitro-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{11}O_5N_3$ =
$O_2N\cdot HC$——————$C\cdot C_6H_5$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei schwachem Erwärmen von 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **373**, 197). — Ockergelbe Blättchen (aus Alkohol + Essigester). F: 268° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigester; leicht löslich in Alkalilaugen.

2. ***2-Oxo-4-phenyl-Δ^4-imidazolin, 4-Phenyl-imidazolon-(2)*** $C_9H_8ON_2$ =
$C_6H_5\cdot C\cdot NH$ / $HC\cdot NH$ $>CO$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1.3.4-Triphenyl-imidazolon-(2) $C_{21}H_{16}ON_2$ = $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)$ / $HC\cdot N(C_6H_5)$ $>CO$. *B.* Beim Erwärmen von ω-Anilino-acetophenon mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Salzsäure (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 60). — Krystalle (aus Toluol). F: 164—165°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme. — Pikrat $C_{21}H_{16}ON_2+C_6H_3O_7N_3$. Tiefrote Nadeln. F: 130—131°. Wird durch siedendes Wasser oder Alkohol in die Komponenten gespalten.

1-o-Tolyl-3.4-diphenyl-imidazolon-(2) $C_{22}H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & N(C_6H_5) \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) & \end{matrix} > CO$. *B.* Analog 1.3.4-Triphenyl-imidazolon-(2) (S. 249) (McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 61). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 159—160°. — Liefert kein Pikrat.

1-m-Tolyl-3.4-diphenyl-imidazolon-(2) $C_{22}H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & N(C_6H_5) \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) & \end{matrix} > CO$. *B.* Analog 1.3.4-Triphenyl-imidazolon-(2) (S. 249) (McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 61). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°. — Pikrat $C_{22}H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Scharlachrote Nädelchen. F: 126—127°.

1-p-Tolyl-3.4-diphenyl-imidazolon-(2) $C_{22}H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & N(C_6H_5) \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) & \end{matrix} > CO$. *B.* Analog 1.3.4-Triphenyl-imidazolon-(2) (S. 249) (McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 61). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°. — Pikrat $C_{22}H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Tiefrote Nadeln (aus Eisessig). F: 136—137°.

1-β-Naphthyl-3.4-diphenyl-imidazolon-(2) $C_{25}H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & N(C_6H_5) \\ HC\cdot N(C_{10}H_7) & \end{matrix} > CO$. *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-N'-β-naphthyl-N'-phenacyl-harnstoff mit Alkohol (McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 62). — Nadeln (aus Alkohol oder Toluol). F: 175—176°. — Pikrat $C_{25}H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangebraune Nadeln. F: 167—168°.

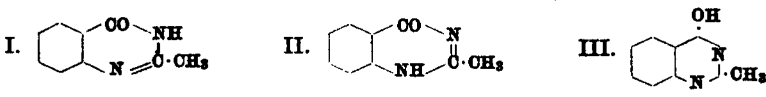
1.3.4-Triphenyl-thioimidazolon-(2) $C_{21}H_{16}N_2S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5) \\ HC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix} > CS$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Anilino-acetophenon mit Phenylsenföl auf 130—140° (McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 62). — Gelbliche Nadeln (aus Toluol). F: 170—171°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-o-Tolyl-3.4-diphenyl-thioimidazolon-(2) $C_{22}H_{18}N_2S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & N(C_6H_5) \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) & \end{matrix} > CS$. *B.* Analog 1.3.4-Triphenyl-thioimidazolon-(2) (s. o.) (McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 62). — Nadeln (aus Toluol). F: 165—166°.

1-m-Tolyl-3.4-diphenyl-thioimidazolon-(2) $C_{22}H_{18}N_2S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & N(C_6H_5) \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) & \end{matrix} > CS$. *B.* Analog 1.3.4-Triphenyl-thioimidazolon-(2) (s. o.) (McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 62). — Nadeln (aus Toluol). F: 168—169°.

1-p-Tolyl-3.4-diphenyl-thioimidazolon-(2) $C_{22}H_{18}N_2S$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & N(C_6H_5) \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) & \end{matrix} > CS$. *B.* Analog 1.3.4-Triphenyl-thioimidazolon-(2) (s. o.) (McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 63). — Nadeln (aus Toluol). F: 192—193°.

3. ***4-Oxo-2-methyl-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin, 2-Methyl-chinazolon-(4)*** bezw. ***4-Oxy-2-methyl-chinazolin*** $C_9H_8ON_2$, Formel I bezw. II bezw. III



(S. 155). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure und metallischem Quecksilber entsteht ein gelbes, quecksilberhaltiges Produkt (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 530). Liefert beim Kochen mit Benzaldehyd 2-Styryl-chinazolon-(4) (Bo., BEAL, AMEND, *Am. Soc.* **32**, 1654). Beim Erhitzen mit 1 Mol Bernsteinsäureanhydrid auf 220—230° entsteht eine Verbindung $C_{13}H_{10}O_3N_2$ [farblose Prismen (aus Alkohol); F: 274—277° (unkorr.; Zers.)] (Bo., HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **34**, 197). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid auf 200° als Hauptprodukt 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4) neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 220—225° (unkorr.) und einer nicht unterhalb 313° schmelzenden Verbindung (Bo., H., *Am. Soc.* **34**, 185). 2-Methyl-chinazolon-(4) gibt beim Erhitzen mit Phthalimid und Zinkchlorid auf 220—240° 1.3-Bis-[4-oxo-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-chinazolyl-(2)-methylen]-isoindolin (Syst. No. 4187) und 2-[Oxo-isoindolinyliden-methyl]-chinazolon-(4) (Syst. No. 3888) (Bo., H., *Am. Soc.* **34**, 196). — Phthalsaures Salz $C_9H_8ON_2 + C_8H_6O_4 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert zuweilen in wasserfreien Tafeln (Bo., H., *Am. Soc.* **34**, 187). Schmilzt wasserfrei bei 171° unter Bildung von 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-chin-

azolon-(4). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, Aceton, Nitrobenzol und heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform, sehr schwer in Äther und heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Färbt in wäßr. Lösung Seide schwach grünlichgelb.

2-Methyl-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\text{———}NH\\N(CH_3)(OH):C\cdot CH_3\end{array}$. — Jodid $C_{10}H_{11}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-chinazolon-(4) mit Methyljodid im Rohr auf 150° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 687). Prismen (aus Methanol + Äther). F: 220° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Methanol, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich oder sehr schwer löslich in Chloroform, Äther, Aceton und Benzol.

2.3-Dimethyl-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\text{———}N\cdot CH_3\\N(CH_3)(OH):C\cdot CH_3\end{array}$. — Jodid $C_{11}H_{13}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-chinazolon-(4) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 688). Krystalle (aus Methanol). F: 245° (korr.). Löslich in Wasser und Benzol, sehr schwer löslich in Aceton mit gelber Farbe, unlöslich in Äther.

3-Äthyl-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_2H_5\\N=C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Kochen von Acetanthranil $C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot O\\N=C\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 4279) mit Äthylamin und etwas Kalilauge (BOGERT, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **34**, 199). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 67° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in heißem Wasser und Petroläther. — $2C_{11}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 229° (unkorr.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser.

2.3-Dimethyl-chinazolon-(4)-hydroxyäthylat-(1) $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\text{———}N\cdot CH_3\\N(C_2H_5)(OH):C\cdot CH_3\end{array}$. — Jodid $C_{12}H_{15}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-chinazolon-(4) und Äthyljodid im Rohr auf 110° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 688). Nadeln (aus Methanol). F: 242° (korr.).

3-Äthyl-2-methyl-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\text{———}N\cdot C_2H_5\\N(CH_3)(OH):C\cdot CH_3\end{array}$. — Jodid $C_{12}H_{15}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Äthyl-2-methyl-chinazolon-(4) mit Methyljodid im Rohr auf 110° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 688). Krystalle (aus Methanol). F: 220° (korr.; Zers.).

3-Äthyl-2-methyl-chinazolon-(4)-hydroxyäthylat-(1) $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\text{———}N\cdot C_2H_5\\N(C_2H_5)(OH):C\cdot CH_3\end{array}$. — Jodid $C_{13}H_{17}ON_2\cdot I$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge beim Erhitzen von 3-Äthyl-2-methyl-chinazolon-(4) mit Äthyljodid im Rohr auf 110° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 689). Gelbliches Pulver (aus Methanol + Äther). F: 177° (korr.). Leicht löslich in Wasser.

3-Phenyl-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_6H_5\\N=C\cdot CH_3\end{array}$ *(S. 156)*. *B.* Bei längerem Kochen von 3-[4-Carboxy-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) in wäßrig-alkoholischer Lösung (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 518). — F: 145°.

3-[4-Nitro-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{15}H_{11}O_3N_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2\\N=C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus Acetanthranil $C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot O\\N=C\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 4279) und 4-Nitro-anilin bei 190° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 527). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 193° (korr.).

3-Phenyl-2-methyl-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\text{———}N\cdot C_6H_5\\N(CH_3)(OH):C\cdot CH_3\end{array}$. — Jodid $C_{16}H_{15}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-2-methyl-chinazolon-(4) mit Methyljodid im Rohr auf 110° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 689). Nadeln (aus Methanol). F: 243° (korr.; Zers.).

3-Phenyl-2-methyl-chinazolon-(4)-hydroxyäthylat-(1) $C_{17}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}N\cdot C_6H_5\\ N(C_2H_5)(OH):C\cdot CH_3\end{matrix}$. — Jodid $C_{17}H_{17}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-2-methyl-chinazolon-(4) mit Äthyljodid im Rohr auf 110° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 689). Krystalle (aus Aceton). F: 244° (korr.). Sehr leicht löslich in Methanol.

3-p-Tolyl-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{14}ON_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Acetanthranil (Syst. No. 4279) und p-Toluidin bei 135° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 527). — Hellgelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 151° (korr.). Löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Methanol, schwerer löslich in Äther.

3-p-Tolyl-2-methyl-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{17}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ N(CH_3)(OH):C\cdot CH_3\end{matrix}$. — Jodid $C_{17}H_{17}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-2-methyl-chinazolon-(4) mit Methyljodid im Rohr auf 110° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 689). Gelbliche Platten (aus Alkohol). F: 234,5° (unkorr.; Zers.). Löslich in Wasser, Methanol und Alkohol.

3-Benzyl-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{14}ON_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetanthranil (Syst. No. 4279) und Benzylamin bei 150° (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 519). — Blättchen (aus Alkohol). F: 123° (korr.).

3-α-Naphthyl-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{19}H_{14}ON_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_{10}H_7\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Acetanthranil (Syst. No. 4279) und α-Naphthylamin bei 150° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 527). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 136° (korr.). Löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwerer löslich in Äther. Wird an der Luft rötlich.

3-α-Naphthyl-2-methyl-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{20}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}N\cdot C_{10}H_7\\ N(CH_3)(OH):C\cdot CH_3\end{matrix}$. — Jodid $C_{20}H_{17}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-α-Naphthyl-2-methyl-chinazolon-(4) mit Methyljodid im Rohr auf 110° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 690). Nadeln (aus Methanol). F: 235° (unkorr.; Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, sehr schwer löslich oder unlöslich in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol.

3-β-Naphthyl-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{19}H_{14}ON_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_{10}H_7\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Acetanthranil (Syst. No. 4279) und β-Naphthylamin bei 150° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 528). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (korr.).

3-β-Naphthyl-2-methyl-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{20}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}N\cdot C_{10}H_7\\ N(CH_3)(OH):C\cdot CH_3\end{matrix}$. — Jodid $C_{20}H_{17}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-β-Naphthyl-chinazolon-(4) mit Methyljodid im Rohr auf 120° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 690). Nadeln (aus Methanol). F: 238° (unkorr.; Zers.).

3-[4-Methoxy-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus p-Anisidin und Acetanthranil (Syst. No. 4279) bei 150° (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 519). — Prismen (aus Alkohol). F: 170° (korr.).

3-[4-Äthoxy-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{17}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Acetanthranil (Syst. No. 4279) und p-Phenetidin bei 150° (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 519). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Wird an der Luft dunkel. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 100° eine Monosulfonsäure $C_{17}H_{16}O_5N_2S$ (graue Prismen; schmilzt nicht unterhalb 300°; gibt ein in Wasser leicht lösliches Natriumsalz).

3-[4-Methoxy-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{17}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ N(CH_3)(OH):C\cdot CH_3\end{matrix}$. — Jodid $C_{17}H_{17}O_2N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-[4-Methoxy-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) mit Methyljodid im Rohr auf 116° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 690). Schuppen (aus Methanol). F: 231,5° (korr.; Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, sehr schwer löslich oder unlöslich in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol.

3-[4-Äthoxy-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_6H_4\left\langle{CO\text{———}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5 \atop N(CH_3)(OH){:}C\cdot CH_3}\right.$. — Jodid $C_{18}H_{19}O_2N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-[4-Äthoxy-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) mit Methyljodid im Rohr auf 110° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 690). Krystalle (aus Methanol). F: 221° (unkorr.; Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, sehr schwer löslich oder unlöslich in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol.

3-[4-Carboxy-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\left\langle{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \atop N{=}C\cdot CH_3}\right.$. *B.* Beim Kochen von 3-[4-Cyan-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) mit 10%iger Kalilauge (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 518). — Nadeln (aus Alkohol). F: 259° (unkorr.). — Bei längerem Kochen der wäßrig-alkoholischen Lösung entsteht 3-Phenyl-2-methyl-chinazolon-(4).

Äthylester $C_{18}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4\left\langle{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop N{=}C\cdot CH_3}\right.$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure-äthylester mit Acetanthranil (Syst. No. 4279) auf 150° (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 519). — Prismen (aus Alkohol). F: 172—173° (korr.).

Nitril, 3-[4-Cyan-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{11}ON_3 = C_6H_4\left\langle{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CN \atop N{=}C\cdot CH_3}\right.$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Cyan-anilin mit Acetanthranil (Syst. No. 4279) auf 150° (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 518). — Prismen (aus Alkohol). F: 240° (korr.).

3-[3-Amino-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4\left\langle{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \atop N{=}C\cdot CH_3}\right.$. *B.* Aus m-Phenylendiamin und Acetanthranil (Syst. No. 4279) beim Schmelzen oder beim Eindampfen der wäßr. Lösung (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 952). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 210° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und verd. Salzsäure.

3-[4-Amino-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4\left\langle{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \atop N{=}C\cdot CH_3}\right.$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 953). — Platten (aus Alkohol). F: 220° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure, sehr schwer in verd. Alkalilaugen.

3.3'-p-Phenylen-bis-[2-methyl-chinazolon-(4)] $C_{24}H_{18}O_2N_4 = C_6H_4\left\langle{CO\cdot N\text{——}C_6H_4\text{——}N\cdot CO \atop N{=}C\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot C{=}N}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht zuweilen in geringer Menge neben 3-[4-Amino-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) aus p-Phenylendiamin und Acetanthranil (Syst. No. 4279) beim Schmelzen oder beim Eindampfen der wäßr. Lösung (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 954). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

3-[4-Amino-2(oder 3)-methyl-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_4\left\langle{CO\cdot N\cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2) \atop N{=}C\cdot CH_3}\right.$. *B.* Beim Kochen von Acetanthranil (Syst. No. 4279) mit 2.5-Diamino-toluol (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 955). — Krystalle (aus Essigester). F: 169° (korr.).

3-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_4\left\langle{CO\cdot N\cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2) \atop N{=}C\cdot CH_3}\right.$. *B.* Beim Kochen von Acetanthranil (Syst. No. 4279) mit 2.4-Diamino-toluol (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 954). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 131,4° (korr.).

3-[4'-Amino-diphenylyl-(4)]-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{21}H_{17}ON_3 = C_6H_4\left\langle{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \atop N{=}C\cdot CH_3}\right.$. *B.* Beim Schmelzen von Acetanthranil (Syst. No. 4279) mit Benzidin (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 955). — Pulver. F: 282—283° (korr.). Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure.

3-[4'-Amino-3.3'-dimethyl-diphenylyl-(4)]-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{23}H_{21}ON_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2\\ N=C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Schmelzen von Acetanthranil (Syst. No. 4279) mit o-Tolidin (Bogert, Gortner, Amend, *Am. Soc.* **33**, 955). — Pulver. F: 80° bis 81° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und verd. Salzsäure.

3-[3(oder 3')-Äthoxy-4'-amino-diphenylyl-(4)]-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{23}H_{21}O_2N_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ N=C\cdot CH_3\end{array}$ oder $C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot NH_2\\ N=C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Schmelzen von Acetanthranil (Syst. No. 4279) mit 3-Äthoxy-benzidin (Bogert, Gortner, Amend, *Am. Soc.* **33**, 956). — Pulver. F: 86—87° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und verd. Salzsäure.

3-[3.3'-Dimethoxy-4'-amino-diphenylyl-(4)]-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{23}H_{21}O_3N_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot NH_2\\ N=C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Acetanthranil (Syst. No. 4279) mit o-Dianisidin auf 100° (Bogert, Gortner, Amend, *Am. Soc.* **33**, 956). — Krystalle (aus verd. Salzsäure mit Alkalilauge gefällt). F: 72—73° (korr.). Färbt sich rasch dunkel. Leicht löslich mit dunkler Farbe in Alkohol und verd. Mineralsäuren, unlöslich in Wasser.

3-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_9H_9ON_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot NH_2\\ N=C\cdot CH_3\end{array}$ *(S. 157)*. *B.* Beim Erwärmen von 2-Hydrazino-6-oxo-2-methyl-3.6-dihydro-4.5-benzo-1.3-oxazin (Syst. No. 4392) mit Essigsäure auf dem Wasserbad (Heller, *B.* **46**, 1191). — F: 150° (H.). — Liefert bei längerem Kochen mit Benzil und Alkohol eine geringe Menge des Lactams des 6-[2-Carboxy-phenylimino]-3.4-diphenyl-1.6-dihydro-pyridazins (?) $C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot N=C\cdot C_6H_5\\ N=C\cdot CH:C\cdot C_6H_5\end{array}$ (?) (Syst. No. 3887) (Bogert, Beal, *Am. Soc.* **34**, 523).

3-Benzalamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{13}ON_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_5\\ N=C\cdot CH_3\end{array}$ *(S. 157)*. F: 187° (korr.) (Bogert, Beal, Amend, *Am. Soc.* **32**, 1659). — $C_{16}H_{13}ON_3+HCl$. Amorphes Pulver. Sintert bei 220°, zersetzt sich bei ca. 300°.

3-Cinnamalamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{18}H_{15}ON_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5\\ N=C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) mit Zimtaldehyd (Bogert, Beal, Amend, *Am. Soc.* **32**, 1660). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148—149° (korr.).

3-Salicylalamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{13}O_2N_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH\\ N=C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) mit Salicylaldehyd (Bogert, Beal, Amend, *Am. Soc.* **32**, 1661). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (korr.). — Kaliumsalz. Gelb. — $C_{16}H_{13}O_2N_3+HCl$. Gelbliches Pulver. F: 250° (Zers.).

3-Vanillalamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{17}H_{15}O_3N_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3\\ N=C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Schmelzen von 3-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) mit Vanillin (Bogert, Beal, Amend, *Am. Soc.* **32**, 1661). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 215—216° (korr.).

3-Amino-2-methyl-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\text{———}N\cdot NH_2\\ N(CH_3)(OH):C\cdot CH_3\end{array}$. — Jodid $C_{10}H_{12}ON_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) mit Methyljodid im Rohr auf 110° (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 690). Prismen (aus Methanol). F: 201° (korr.; Zers.).

3-[4'-Amino-diphenylyl-(4)]-6-brom-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{21}H_{16}ON_3Br$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen von Bromacetanthranil (Formel II; Syst. No. 4279) mit Benzidin

I. $Br\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2}_{N=C\cdot CH_3}$ II. $Br\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot O}_{N=C\cdot CH_3}$

(Bogert, Gortner, Amend, *Am. Soc.* **33**, 956). — Pulver. F: 198—199° (korr.). Unlöslich in Wasser und wäßr. Alkalilaugen, schwer löslich in verd. Salzsäure.

x-Brom-2-methyl-chinazolon-(4) $C_9H_7ON_2Br = C_6H_3Br\langle{}^{CO\cdot NH}_{N=C\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-chinazolon-(4) mit Brom und rauchender Schwefelsäure auf 115° (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 528). — Amorphes Pulver (aus verd. Kalilauge mit Essigsäure gefällt). F: 277° (unkorr.). Löslich in kaltem Methanol und heißem Aceton, unlöslich in Äther und Benzol.

6(?).x-Dibrom-2-methyl-chinazolon-(4) $C_9H_6ON_2Br_2 = C_6H_2Br_2\langle{}^{CO\cdot NH}_{N=C\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4)-sulfonsäure-(6?) (Syst. No. 3707) mit Bromwasser (Bogert, Heidelberger, *Am. Soc.* **34**, 194). — Nadeln (aus Wasser). F: 293° (unkorr.; Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol; löslich in heißer verdünnter Kalilauge.

Pentabrom-2-methyl-chinazolon-(4) $C_9H_3ON_2Br_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4)-sulfonsäure-(6?) (Syst. No. 3707) mit Bromwasser (Bogert, Heidelberger, *Am. Soc.* **34**, 195). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 243,5° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser; löslich in heißer verdünnter Kalilauge.

6-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4) $C_9H_7O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 160)*. Gelbliche Nadeln. Beginnt bei 266° sich zu zersetzen; F: 299° (unkorr.) (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 529). — Liefert beim Reduzieren mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure 6-Amino-2-methyl-chinazolon-(4). Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 250°.

$O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot NH}_{N=C\cdot CH_3}$

3-Äthyl-6-nitro-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{11}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_2H_5}_{N=C\cdot CH_3}$ *(S. 160)*. *B.* Beim Kochen von 3-Äthyl-2-methyl-chinazolon-(4) mit Salpeterschwefelsäure (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 531). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 3-Äthyl-6-amino-2-methyl-chinazolon-(4).

3-[4-Nitro-phenyl]-6-nitro-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{15}H_{10}O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erwärmen von 3-[4-Nitro-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) mit Salpeterschwefelsäure (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 531). — Goldgelbe Schuppen (aus Eisessig). F: 264° (unkorr.; Zers.). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

3-[x-Nitro-phenyl]-6-nitro-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{15}H_{10}O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Phenyl-2-methyl-chinazolon-(4) mit Salpeterschwefelsäure (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 531). — Gelbliche Krystalle (aus Aceton oder Eisessig). F: 267° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

3-[2 (oder 3)-Nitro-4-methyl-phenyl]-6-nitro-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{12}O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NO_2}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erwärmen von 3-p-Tolyl-2-methyl-chinazolon-(4) mit Salpeterschwefelsäure (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 531). — Gelbliche Krystalle (aus Essigsäure). F: 275° (unkorr.; Zers.). Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Eisessig.

3-[4-Amino-phenyl]-6-nitro-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{15}H_{12}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Schmelzen von Nitroacetanthranil (s. nebenstehende Formel; *Hptw.*, Syst. No. 4279) mit p-Phenylendiamin (Bogert, Gortner, Amend, *Am. Soc.* **33**, 957). — Dunkelbraunes Pulver. F: 259—260° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol und verd. Salzsäure.

$O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot O}_{N=C\cdot CH_3}$

4. ***4-Oxo-5-methyl-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin, 5-Methyl-chinazolon-(4)*** bezw. ***4-Oxy-5-methyl-chinazolin*** $C_9H_8ON_2$, Formel I bezw. II bezw. III.

I. (CH_3; CO—NH; N=CH) II. (CH_3; CO—N; NH—CH) III. (CH_3, OH; N; N)

B. Beim Erhitzen von 6-Amino-2-methyl-benzoesäure mit Formamid auf ca. 210° (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1084). — Nadeln (aus Wasser). F: 224°.

5. ***Di-α-pyrryl-keton***, Pyrron $C_9H_8ON_2 = \begin{matrix} HC\text{——}CH & HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot CH \end{matrix}$ (*S. 167*). *B.* Durch Zusatz von Pyrrol-carbonsäure-(2)-chlorid in Äther zu der aus Pyrrol, Isoamylchlorid und Magnesium dargestellten Magnesiumverbindung (TSCHELINZEW, SKWORZOW, Ж. **47**, 172; *C.* **1916** I, 789). Durch Behandeln der aus Äthylmagnesiumbromid und Pyrrol dargestellten Magnesiumverbindung mit Phosgen in Benzol unter Kühlung (T., S.). — Nadeln (aus Benzol). F: 160°. Leicht löslich in Salzsäure; die Lösung färbt sich beim Aufbewahren rot. — Bildet kein Oxim und kein Semicarbazon.

Bis-[N-methyl-α-pyrryl]-keton $C_{11}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} HC\text{——}CH & HC\text{——}CH \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Man kocht die aus Di-α-pyrryl-keton und Natrium in Äther erhaltene Verbindung mit Oxalsäuredimethylester in Benzol (TRONOW, Ж. **49**, 277; *C.* **1923** III, 775). — Gelbliches Öl. Kp_{755}: 305—307°. D_4^{15}: 1,1444. n_D^{15}: 1,6347. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Ziemlich leicht löslich in Schwefelsäure, schwerer in Salzsäure.

3. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}ON_2$.

1. ***6-Oxo-3-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin, 3-Phenyl-pyridazinon-(6)*** $C_{10}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_5):N \\ H_2C\text{—}CO\text{—}NH \end{matrix}$.

1-o-Tolyl-3-phenyl-pyridazinon-(6) $C_{17}H_{16}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_5):N \\ H_2C\text{—}CO\text{—}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des (nicht näher beschriebenen) o-Tolylhydrazons der β-Benzoyl-propionsäure (MUNGIOLI, *G.* **45** II, 302). — Nadeln. F: 118°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

1-m-Tolyl-3-phenyl-pyridazinon-(6) $C_{17}H_{16}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_5):N \\ H_2C\text{—}CO\text{—}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des (nicht näher beschriebenen) m-Tolylhydrazons der β-Benzoyl-propionsäure (MUNGIOLI, *G.* **45** II, 303). — Blättchen. F: 84°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-p-Tolyl-3-phenyl-pyridazinon-(6) $C_{17}H_{16}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_5):N \\ H_2C\text{—}CO\text{—}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des (nicht näher beschriebenen) p-Tolylhydrazons der β-Benzoyl-propionsäure (MUNGIOLI, *G.* **45** II, 303). — Nadeln. F: 119°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-3-phenyl-pyridazinon-(6) $C_{18}H_{18}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_5):N \\ H_2C\text{—}CO\text{—}N\cdot C_6H_3(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des (nicht näher beschriebenen) 2.4-Dimethyl-phenylhydrazons der β-Benzoyl-propionsäure (MUNGIOLI, *G.* **45** II, 303). — Prismen. F: 138°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

1-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-3-phenyl-pyridazinon-(6) $C_{19}H_{20}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_5):N \\ H_2C\text{—}CO\text{—}N\cdot C_6H_2(CH_3)_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des (nicht näher beschriebenen) 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazons der β-Benzoyl-propionsäure (MUNGIOLI, *G.* **45** II, 304). — Nadeln. F: 130°. Löslich in Alkohol und Äther.

2. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-p-tolyl-pyrazolin, 3(bezw. 5)-p-Tolyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_{10}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{==}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

3-p-Tolyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. **5-Amino-3-p-tolyl-pyrazol** $C_{10}H_{11}N_3$ = $\begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ HN{:}C\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot NH\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 334) mit Hydrazinhydrat in Alkohol auf 150—200° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 2). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 143°. Unlöslich in Äther. Leicht löslich in Salzsäure. — Die freie Base liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure in Alkohol ein braunrotes, amorphes Produkt; das Hydrochlorid gibt bei Einw. von Salzsäure und Natriumnitrit und nachfolgender Behandlung mit Natriumacetat eine Diazoverbindung, die beim Reiben oder beim Erhitzen auf 121° explodiert; das salzsaure Salz dieser Diazoverbindung bildet hellgelbe Nadeln und explodiert bei 157°; es kuppelt mit β-Naphthol zu [3-p-Tolyl-pyrazol]-⟨5 azo 1⟩-[naphthol-(2)] (Syst. No. 3784). — $C_{10}H_{11}N_3 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 252°.

1-Acetyl-3-p-tolyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. **1-Acetyl-5-amino-3-p-tolyl-pyrazol** $C_{12}H_{13}ON_3$ = $\begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ HN{:}C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 3-p-Tolyl-pyrazolon-(5)-imid mit Acetanhydrid unter schwacher Kühlung (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 4). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 221°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Ligroin und heißem Wasser.

1-Acetyl-3-p-tolyl-pyrazolon-(5)-acetimid bezw. **1-Acetyl-5-acetamino-3-p-tolyl-pyrazol** $C_{14}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot N{:}C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 3-p-Tolyl-pyrazolon-(5)-imid mit Acetanhydrid (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 5). — Prismen (aus Alkohol). F: 163°.

1-Acetyl-3-p-tolyl-pyrazolon-(5)-anilinoformylimid bezw. **1-Acetyl-5-[ω-phenyl-ureido]-3-p-tolyl-pyrazol** $C_{19}H_{18}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N{:}C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 1-Acetyl-3-p-tolyl-pyrazolon-(5)-imid mit Phenylisocyanat in Benzol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 6). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

1-Aminoformyl-3-p-tolyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. **5-Amino-3-p-tolyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid** $C_{11}H_{12}ON_4$ = $\begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ HN{:}C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus p-Toluacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 334) und salzsaurem Semicarbazid in Alkohol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 8). — Blättchen (aus Alkohol). F: 186°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Ligroin.

1-Anilinoformyl-3-p-tolyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. **5-Amino-3-p-tolyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-anilid** $C_{17}H_{16}ON_4$ = $\begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ HN{:}C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 3-p-Tolyl-pyrazolon-(5)-imid und Phenyl-isocyanat in heißem Xylol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 5). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol. — Lagert sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in eine isomere Verbindung $C_{17}H_{16}ON_4$ (s. u.) um.

Verbindung $C_{17}H_{16}ON_4$. *B.* s. o. — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 206° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 6). Sehr schwer löslich in Äther und Benzol. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid eine krystalline, bei ca. 184° schmelzende Acetylverbindung $C_{19}H_{18}O_2N_4$.

1-Anilinoformyl-3-p-tolyl-pyrazolon-(5)-acetimid bezw. **5-Acetamino-3-p-tolyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-anilid** $C_{19}H_{18}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot N{:}C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 1-Anilinoformyl-3-p-tolyl-pyrazolon-(5)-imid mit Acetanhydrid (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 6). — Nadeln. F: 161°.

1-Anilinothioformyl-3-p-tolyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. **5-Amino-3-p-tolyl-pyrazol-thiocarbonsäure-(1)-anilid** $C_{17}H_{16}N_4S$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{———} & C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ HN:C\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 3-p-Tolyl-pyrazolon-(5)-imid mit Phenylsenföl auf 100° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 7). — Prismen (aus Alkohol). F: 196°.

3. *4(bezw. 5)-Oxo-2-benzyl-Δ^2-imidazolin, 2-Benzyl-imidazolon-(4 bezw. 5)* $C_{10}H_{10}ON_2$, Formel I bezw. II, bezw. desmotrope Oxy-Formen.

I. $\begin{matrix} OC—N \\ H_2C\cdot NH \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ II. $\begin{matrix} OC\cdot NH \\ H_2C—N \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$

a) *2-Benzyl-imidazolon-(4 bezw. 5) vom Schmelzpunkt 143°, „Benzylglyoxalidon"* $C_{10}H_{10}ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Aufbewahren äquimolekularer Mengen von Phenacetiminoäthyläther und Glycinäthylester bei 20° (FINGER, ZEH, *J. pr.* [2] **82**, 51). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Toluol). F: 143°. — Beim Kochen mit Wasser entsteht Phenacetursäure-amid. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,12) im Rohr auf 130° Phenylessigsäure, Glykokoll, Ammoniak und andere Produkte. Gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd in schwach alkalischer Lösung 2-Benzyl-4(bezw. 5)-benzal-imidazolon-(5 bezw. 4) (S. 281). Beim Erhitzen mit Diacetyl entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{14}O_2N_2$ [orangerote Krystalle (aus Amylalkohol oder Essigsäureanhydrid); zersetzt sich bei ca. 196°]. 2-Benzyl-imidazolon-(4 bezw. 5) liefert bei Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridin 1-Benzoyl-4(oder 5)-benzoyloxy-2-benzyl-imidazol (S. 115). Gibt beim Behandeln mit 4-Nitrobenzol-diazoniumchlorid in wäßr. Natriumacetat-Lösung [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-benzyl-imidazolon-(4)] (Syst. No. 3592). Liefert bei kurzem Erhitzen mit Isatin in Eisessig [Indol-(3)]-[2-benzyl-imidazol-(4 bezw. 5)]-indigo $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\text{==}C—N \\ NH—CO \quad OC\cdot NH \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3888). — $C_{10}H_{10}ON_2+HCl$. Krystallpulver.

1-[α-Imino-benzyl]-2-benzyl-imidazolon-(4 oder 5) $C_{17}H_{15}ON_3$ = $\begin{matrix} OC & \text{———} & N \\ H_2C\cdot N[C(:NH)\cdot C_6H_5] \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ oder $\begin{matrix} OC\cdot N[C(:NH)\cdot C_6H_5] \\ H_2C & \text{———} & N \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzyl-imidazolon-(4 bezw. 5) mit Benziminoäthyläther (FINGER, ZEH, *J. pr.* [2] **82**, 55). — Schwefelgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 237°. — Pikrat $C_{17}H_{15}ON_3+C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Nädelchen (aus Alkohol).

2-Benzyl-imidazolon-(4 oder 5)-carbonsäure-(1)-anilid $C_{17}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC & \text{———} & N \\ H_2C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ oder $\begin{matrix} OC\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \\ H_2C & \text{———} & N \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Benzyl-imidazolon-(4 bezw. 5) und Phenylisocyanat (FINGER, ZEH, *J. pr.* [2] **82**, 54). — Graugelbliche Masse. Nicht umkrystallisierbar.

2-Benzyl-imidazolon-(4 oder 5)-thiocarbonsäure-(1)-anilid $C_{17}H_{15}ON_3S$ = $\begin{matrix} OC & \text{———} & N \\ H_2C\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5) \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ oder $\begin{matrix} OC\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5) \\ H_2C & \text{———} & N \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Benzyl-imidazolon-(4 bezw. 5) und Phenylsenföl beim Erhitzen (FINGER, ZEH, *J. pr.* [2] **82**, 55). — Sandfarbiges Krystallpulver (aus Nitrobenzol).

b) *2-Benzyl-imidazolon-(4 bezw. 5)(?) vom Schmelzpunkt 222°, „Isobenzylglyoxalidon" (?)* $C_{10}H_{10}ON_2$ = $\begin{matrix} OC—N \\ H_2C\cdot NH \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$(?) bezw. $\begin{matrix} OC\cdot NH \\ H_2C—N \end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$(?). *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht neben geringen Mengen 2-Benzyl-imidazolon-(4 bezw. 5) vom Schmelzpunkt 143° (s. o.) beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenacetiminoäthyläther und Glykokolläthylester (FINGER, ZEH, *J. pr.* [2] **82**, 57). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 222° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Pyridin und kaltem Benzonitril, unlöslich in Wasser. Die Lösung in Eisessig wird beim Erhitzen gelb, dann grünblau und schließlich rot. — Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 140° entstehen Phenylessigsäure, Glykokoll und Ammoniak. Liefert beim Kochen mit Natronlauge eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_2N_2$ (S. 259). Beim Kochen mit Acet-

anhydrid entsteht ein Acetylderivat $C_{12}H_{12}O_2N_2$ [Krystalle; F: ca. 189°; zersetzt sich langsam beim Aufbewahren]. — Acetat $C_{10}H_{10}ON_2 + C_2H_4O_2$. Weißes Pulver.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_2N_2$. *B.* s. o. — Blättchen von hohem Schmelzpunkt (aus Eisessig) (FINGER, ZEH, *J. pr.* [2] **82**, 58). — Liefert beim Behandeln mit starker Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140—145° Phenylessigsäure.

4. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}ON_2$.

1. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-methyl-4-benzyl-pyrazolin, 3(bezw. 5)-Methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_{11}H_{12}ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC & \!\!-\!\!-\!\! & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot C & \!\!=\!\!=\!\! & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{16}ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC & \!\!-\!\!-\!\! & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen (*S. 173*). *B.* Aus Benzylacetessigsäuremethylester oder -äthylester und Phenylhydrazin in alkoh. Essigsäure auf dem Wasserbad (GIUA, *G.* **46** II, 64).

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-benzyl-pyrazol $C_{17}H_{17}N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC & \!\!-\!\!-\!\! & C\cdot CH_3 \\ HN:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot C & \!\!-\!\!-\!\! & C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ (*S. 173*). *B.* Aus dem Phenylhydrazon des Benzylacetessigsäurenitrils beim Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure oder beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 252). — Krystalle (aus Äther). F: 76°; Kp_{13}: 259—260° (M., *J. pr.* [2] **90**, 253). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in verd. Mineralsäuren; löslich in sehr verd. Alkalilaugen und Erdalkalilaugen und in konz. Ammoniak (M., *J. pr.* [2] **90**, 254). — Liefert beim Diazotieren und Kochen der entstandenen Diazoverbindung mit stark verdünnter Schwefelsäure die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3 \\ N:N\cdot C=\!\!=C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 4028) (M., *J. pr.* [2] **90**, 542). — $C_{17}H_{17}N_3 + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 189° (M., *J. pr.* [2] **90**, 254). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{17}H_{17}N_3 + AgNO_3$. Nadeln. F: 171° (Zers.) (M., *J. pr.* [2] **90**, 255). Färbt sich nach einigen Tagen violett.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5)-benzimid bezw. 1-Phenyl-5-benzamino-3-methyl-4-benzyl-pyrazol $C_{24}H_{21}ON_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC & \!\!-\!\!-\!\! & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot C & \!\!-\!\!-\!\! & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ (*S. 173*). Blättchen (aus Alkohol). F: 178° (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 256).

1-Phenyl-3-methyl-2.4-dibenzyl-pyrazolon-(5) $C_{24}H_{22}ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot C & \!\!=\!\!=\!\! & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit alkoh. Kalilauge (JACOBSON, JOST, *A.* **400**, 208, 210). — Blättchen (aus Alkohol). F: 152°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, löslich in warmem Äther, fast unlöslich in siedendem Petroläther und siedendem Wasser; 1 g löst sich in ca. 4,5 cm³ heißem Alkohol. Löslich in kalter verdünnter Salzsäure und warmer verdünnter Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure im Rohr auf 130° Benzylaceton, Benzoesäure, Anilin und Ammoniak. Gibt bei längerem Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge Benzoesäure und andere Produkte. Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° entsteht 1-Phenyl-5-methoxy-3-methyl-2.4-dibenzyl-pyrazoliumjodid (S. 116); reagiert analog mit Äthyljodid. — Gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid in verd. Alkohol eine gelbe Färbung. — Pikrat $C_{24}H_{22}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 186,5°. 1 g löst sich in 40 cm³ siedendem Alkohol.

1-α-Naphthyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5) $C_{21}H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC & \!\!-\!\!-\!\! & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-Benzyl-acetessigester und α-Naphthylhydrazin bei 155—160° (v. KONEK, MITTERHAUSER, *B.* **51**, 867). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 168°. Löslich in Natronlauge. — Pikrat $C_{21}H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Äther.

1-β-Naphthyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5) $C_{21}H_{18}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC$ —— $C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt α-Benzyl-acetessigester mit β-Naphthylhydrazin auf 90° und dann auf 130—135° (v. Konek, Mitterhauser, *B.* 51, 866). —Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Unlöslich in Säuren; schwer löslich in konz. Schwefelsäure unter Zersetzung; löslich in verd. Natronlauge. — Pikrat $C_{21}H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln.

1-β-Naphthyl-5-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(3) $C_{21}H_{18}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$ ═══ $C \cdot CH_3$ / $OC \cdot NH \cdot N \cdot C_{10}H_7$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus N'-Acetyl-N-β-naphthylhydrazin, α-Benzyl-acetessigester und Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad (v. Konek, Mitterhauser, *B.* 51, 870). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 208°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Benzol.

1.1'-[Diphenylen-(4.4')]-bis-[3-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5)] $C_{34}H_{30}O_2N_4$ = $CH_3 \cdot C{=}N \backslash / N{=}C \cdot CH_3$; $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot CO / N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N \backslash CO \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4.4'-Dihydrazino-diphenyl und 2 Mol α-Benzyl-acetessigester bei 160° (v. Konek, Mitterhauser, *B.* 51, 871). — Gelbliches Pulver. Leicht löslich in siedendem Anilin und Pyridin, unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln.

2. ***2-Oxo-4-äthyl-5-phenyl-Δ^4-imidazolin, 4-Äthyl-5-phenyl-imidazolon-(2)*** $C_{11}H_{12}ON_2$ = $C_2H_5 \cdot C \cdot NH$ / $C_6H_5 \cdot C \cdot NH$ >CO bezw. desmotrope Oxy-Formen.

4-Äthyl-5-phenyl-imidazolthion-(2) bezw. **2-Mercapto-4(bezw. 5)-äthyl-5(bezw. 4)-phenyl-imidazol** $C_{11}H_{12}N_2S$ = $C_2H_5 \cdot C \cdot NH$ / $C_6H_5 \cdot C \cdot NH$ >CS bezw. $C_2H_5 \cdot C$ —N / $C_6H_5 \cdot C \cdot NH$ >C·SH bezw. $C_2H_5 \cdot C \cdot NH$ / $C_6H_5 \cdot C$ —N >C·SH. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von salzsaurem α-Aminobutyrophenon mit Kaliumrhodanid auf dem Wasserbad (Hildesheimer, *B.* 43, 2801). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 272°. — Gibt beim Erwärmen mit 10%iger Salpetersäure 4(bezw. 5)-Äthyl-5(bezw. 4)-phenyl-imidazol (S. 46).

3. ***4-Oxo-2.6.7-trimethyl-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin, 2.6.7-Trimethyl-chinazolon-(4)*** $C_{11}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II.

I. $(CH_3)_2C_6H_2$ <CO·NH / N=C·CH₃>   II. $(CH_3)_2C_6H_2$ <CO·N / NH—C·CH₃>

2.3.6.7-Tetramethyl-chinazolon-(4) $C_{12}H_{14}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_2 <^{CO \cdot N \cdot CH_3}_{N = C \cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von 6-Oxo-2.4'.5'-trimethyl-[benzo-1'.2':4.5-(1.3-oxazin)] (Dimethylacetanthranil der nebenstehenden Formel; Syst. No. 4279) mit Methylamin und Kalilauge (Bogert, Bender, *Am. Soc.* 36, 576). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 210—212° (korr.). Löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

[Formel: $(CH_3)_2C_6H_2$ <N=C·CH₃ / CO—O>]

3-Amino-2.6.7-trimethyl-chinazolon-(4) $C_{11}H_{13}ON_3$ = $(CH_3)_2C_6H_2 <^{CO \cdot N \cdot NH_2}_{N = C \cdot CH_3}$. *B.* Durch Kochen von 6-Acetamino-3.4-dimethyl-benzoesäurehydrazid mit Kalilauge (Bogert, Bender, *Am. Soc.* 36, 577). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 215° (unkorr.).

4. ***Bis-[5-methyl-pyrryl-(2)]-keton*** $C_{11}H_{12}ON_2$ = HC——CH HC——CH / $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des Di-α-pyrryl-ketons mit Oxalsäure-dimethylester in Äther (Tronow, Ж. 49, 278; *C.* 1923 III, 775). In geringer Menge beim Behandeln der Silberverbindung des Di-α-pyrryl-ketons mit Methyljodid (Tr.). — Gelb. F: 192—197°. Löslich in heißem Alkohol, sonst schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Entwickelt mit Methylmagnesiumjodid Methan.

5. **2.6.2'-Trimethyl-5-acetyl-[pyrroleníno-3'.4':3.4-pyridin], Anhydro-[4^1-amino-3.5-diacetyl-kollidin]** $C_{12}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4^1-Chlor-3.5-diacetyl-kollidin und alkoh. Ammoniak im Rohr bei 50—60° (BENARY, *B.* **51**, 576). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 136—137° und zersetzt sich allmählich unter Aufblähen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Aceton, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Spaltet beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak ab. — Färbt einen Fichtenspan bei Gegenwart von Chlorwasserstoff blau.

7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}ON_2$.

1. **4-Oxo-2-phenyl-imidazolenin** $C_9H_6ON_2 = \begin{matrix}OC\cdot N\\HC:N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$.

4-[4-Brom-phenylhydrazono]-2-phenyl-imidazolenin bezw. **[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4 (bezw. 5)⟩-[2-phenyl-imidazol]** $C_{15}H_{11}N_4Br = \begin{matrix}C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C\cdot N\\HC:N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C—N\\HC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C\cdot NH\\HC—N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-imidazol mit diazotiertem 4-Brom-anilin in Soda-Lösung bei 8° (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 256). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 201° (korr.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in verd. Salzsäure eine Verbindung $C_{15}H_{13}N_4Br$ (s. u.).

Verbindung $C_{15}H_{13}N_4Br$ (vielleicht 5-Amino-2-phenyl-4-[5-brom-2-amino-phenyl]-imidazol; vgl. FARGHER, *Soc.* **117** [1920], 671). — *B.* Aus 4-[4-Brom-phenylhydrazono]-2-phenyl-imidazolenin beim Behandeln mit Zinnchlorür in siedender verdünnter Salzsäure (F., PYMAN, *Soc.* **115**, 257). — Niederschlag. Löslich in Äther. Die äther. Lösung wird an der Luft rot. — $C_{15}H_{13}N_4Br + 2HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 255° (korr.; Zers.) (F., P.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Farbreaktionen: F., P.

Triacetylderivat $C_{21}H_{19}O_3N_4Br = C_{15}H_{10}N_4Br(CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid der Verbindung $C_{15}H_{13}N_4Br$ (s. o.) beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 258). — Krystallpulver. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Fast unlöslich in siedendem Wasser und Alkohol; unlöslich in wäßr. Natronlauge und in verd. Säuren.

2. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_8ON_2$.

1. ***α-Pyrryl-α-pyridyl-keton*** $C_{10}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Pyrrolmagnesiumjodid mit Picolinsäurechlorid in Äther (ODDO, *G.* **42** I, 351). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 74°. Löslich in Alkohol, Benzol, Äther und heißem Wasser, schwer löslich in Ligroin und Petroläther. — Silbersalz. Gelber Niederschlag. Löslich in überschüssigem Ammoniak. — $2C_{10}H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelber Niederschlag. Ist bei 265° noch nicht geschmolzen. Löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_8ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 85°.

2. ***α-Pyrryl-β-pyridyl-keton*** $C_{10}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Pyrrolmagnesiumjodid mit Nicotinsäurechlorid in Äther (ODDO, *G.* **42** I, 348). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°. Löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid in Äther eine Verbindung $C_{16}H_{22}O_2N_2I_2Mg_2$ (s. u.). — $AgC_{10}H_7ON_2$. Gelblicher Niederschlag. — Chloroaurat. Orangegelber Niederschlag. F: ca. 165°. — $2C_{10}H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Körner. Zersetzt sich bei ca. 235°, ohne zu schmelzen. Löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_8ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 228—230° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

Verbindung $C_{16}H_{22}O_2N_2I_2Mg_2$. Der Verbindung kommt vielleicht nebenstehende Konstitution zu. — *B.* Aus α-Pyrryl-β-pyridyl-keton beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid in Äther anfangs bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad (ODDO, *G.* **42** I, 347, 350). — Zersetzt sich an der Luft sowie beim Behandeln mit Wasser unter Bildung von α-Pyrryl-β-pyridyl-keton, Äthan und Magnesiumoxyd.

3. ***Lactam der β-[Benzimidazyl-(2)]-propionsäure, 1.2-[α-Oxo-trimethylen]-benzimidazol, „Propionylen-benzimidazol“*** $C_{10}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-[Benzimidazyl-(2)]-propionsäure beim Erhitzen auf 230—240° (R. MEYER, LÜDERS, *A.* **415**, 42). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Sublimierbar. Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in Säuren. — Liefert beim Erhitzen mit Soda-Lösung β-[Benzimidazyl-(2)]-propionsäure.

3. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}ON_2$.

1. ***2-Oxo-5-benzyl-dihydropyrimidin, 5-Benzyl-pyrimidon-(2)*** $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{CH=N \\ CH\cdot NH}{>}CO$.

5-Benzyl-pyrimidon-(2)-imid bezw. **2-Amino-5-benzyl-pyrimidin** $C_{11}H_{11}N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{CH=N \\ CH\cdot NH}{>}C{:}NH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{CH:N \\ CH\cdot N}{>}C\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dichlor-2-amino-5-benzyl-pyrimidin (s. u.) mit Zinkstaub in verd. Alkohol (KAST, *B.* **45**, 3131). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 133,5°. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester. — $2C_{11}H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln.

4.6-Dichlor-5-benzyl-pyrimidon-(2)-imid bezw. **4.6-Dichlor-2-amino-5-benzyl-pyrimidin** $C_{11}H_9N_3Cl_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{CCl=N \\ CCl\cdot NH}{>}C{:}NH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{CCl:N \\ CCl\cdot N}{>}C\cdot NH_2$. *B.* Neben 2.6-Dichlor-4-amino-5-benzyl-pyrimidin (s. u.) aus 2.4.6-Trichlor-5-benzyl-pyrimidin beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak (KAST, *B.* **45**, 3129). Aus 4.6-Dioxo-2-imino-5-benzyl-hexahydropyrimidin beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 120—125° (K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204,5°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

2. ***4-Oxo-5-benzyl-dihydropyrimidin, 5-Benzyl-pyrimidon-(4)*** $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{CO\cdot NH \\ CH—N}{>}CH$.

5-Benzyl-pyrimidon-(4)-imid bezw. **4-Amino-5-benzyl-pyrimidin** $C_{11}H_{11}N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{C(:NH)\cdot NH \\ CH—N}{>}CH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{C(NH_2):N \\ CH—N}{>}CH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2(oder 6)-Jod-4-amino-5-benzyl-pyrimidin (s. u.) beim Kochen mit Zinkstaub in verd. Alkohol (KAST, *B.* **45**, 3133). — Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser. — Zinkjodid-Doppelsalz. Nadeln. F: ca. 240°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol; leicht löslich in verd. Salzsäure.

2.6-Dichlor-5-benzyl-pyrimidon-(4)-imid bezw. **2.6-Dichlor-4-amino-5-benzyl-pyrimidin** $C_{11}H_9N_3Cl_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{C(:NH)\cdot NH \\ CCl—N}{>}CCl$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{C(NH_2):N \\ CCl—N}{>}CCl$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Neben 4.6-Dichlor-2-amino-5-benzyl-pyrimidin (s. o.) aus 2.4.6-Trichlor-5-benzyl-pyrimidin beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak (KAST, *B.* **45**, 3129). — Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 164°, Krystalle mit $^1/_2 C_6H_6$ (aus Benzol). Die benzolhaltigen Krystalle verwittern an der Luft.

2(oder 6)-Jod-5-benzyl-pyrimidon-(4) bezw. **2(oder 6)-Jod-4-oxy-5-benzyl-pyrimidin** $C_{11}H_9ON_2I = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{CO\cdot NH \\ CH—N}{>}CI$ oder $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{CO\cdot NH \\ CI—N}{>}CH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-5-benzyl-pyrimidin beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid (KAST, *B.* **45**, 3125). Entsteht auch bei der Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure auf 2.6-Dichlor-4-methoxy-5-benzyl-pyrimidin (K., *B.* **45**, 3127). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Benzol, Äther und Essigester. Löslich in Alkalilaugen und Säuren.

2(oder 6)-Jod-5-benzyl-pyrimidon-(4)-imid bezw. **2(oder 6)-Jod-4-amino-5-benzyl-pyrimidin** $C_{11}H_{10}N_3I = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{C(:NH)\cdot NH \\ CH—N}{>}CI$ oder $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{C(:NH)\cdot NH \\ CI—N}{>}CH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Behandeln von 2.6-Dichlor-4-amino-5-benzyl-pyrimidin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid (KAST, *B.* **45**, 3132). — Krystalle (aus Alkohol). F: 201° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester, löslich in Benzol, fast unlöslich in Ligroin, Petroläther und kaltem Wasser.

3. ***6-Oxo-4-methyl-2-phenyl-dihydropyrimidin, 4-Methyl-2-phenyl-pyrimidon-(6)*** bezw. ***6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin*** $C_{11}H_{10}ON_2$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot N}{CO{-}NH}{>}C\cdot C_6H_5$ bezw. $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot N}{C(OH):N}{>}C\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 182*). *B.* Aus 2-Phenyl-pyrimidon-(6)-essigsäure-(4) (Syst. No. 3696) beim Erhitzen auf 216° (PINNER, *B.* **28**, 481).

4. ***2-Oxo-4-methyl-6-phenyl-dihydropyrimidin, 4-Methyl-6-phenyl-pyrimidon-(2)*** bezw. ***2-Oxy-4-methyl-6-phenyl-pyrimidin*** $C_{11}H_{10}ON_2$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3){=}N}{C(C_6H_5)\cdot NH}{>}CO$ bezw. $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3){=}N}{C(C_6H_5)\cdot N}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***Benzoylacetonharnstoff*** (*S. 184*). *B.* Aus 2-Carboxymethylmercapto-4-methyl-6-phenyl-pyrimidin (S. 119) beim Kochen mit 20%iger Salzsäure (v. MERKATZ, *B.* **52**, 879).

4-Methyl-6-phenyl-thiopyrimidon-(2) bezw. **2-Mercapto-4-methyl-6-phenyl-pyrimidin** $C_{11}H_{10}N_2S$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3){=}N}{C(C_6H_5)\cdot NH}{>}CS$ bezw. $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3){=}N}{C(C_6H_5)\cdot N}{>}C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Benzoylacetonthioharnstoff.** *B.* Beim Erhitzen von Thioharnstoff mit Benzoylaceton auf ca. 170° (v. MERKATZ, *B.* **52**, 879). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 199—200°.

5. ***3 (bezw. 5)-Methyl-4-benzoyl-pyrazol*** $C_{11}H_{10}ON_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CO\cdot C{-\!-\!-}C\cdot CH_3}{HC\cdot NH\cdot N}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CO\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3}{HC:N\cdot NH}$.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{17}H_{13}ON_2Cl$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CO\cdot C{-\!-\!-}C\cdot CH_3}{ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ (*S. 185*). *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol beim Erwärmen mit Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 50—55° (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 743). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumhydroselenid in alkoh. Lösung 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-selenopyrazolon-(5) (Syst. No. 3592) (M., LANGENKAMP, *A.* **404**, 24).

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-[2-chlor-benzoyl]-pyrazol $C_{17}H_{12}ON_2Cl_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C{-\!-\!-}C\cdot CH_3}{ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol beim Behandeln mit 2-Chlor-benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 744). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-[3-brom-benzoyl]-pyrazol $C_{17}H_{12}ON_2ClBr$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4Br\cdot CO\cdot C{-\!-\!-}C\cdot CH_3}{ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* In geringer Menge aus 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol und 3-Brom-benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 746). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 70°.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-[4-brom-benzoyl]-pyrazol $C_{17}H_{12}ON_2ClBr$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4Br\cdot CO\cdot C{-\!-\!-}C\cdot CH_3}{ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol und 4-Brom-benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 745). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.

6. ***5-Oxo-3-methyl-4-benzal-Δ^2-pyrazolin, 3-Methyl-4-benzal-pyrazolon-(5)*** $C_{11}H_{10}ON_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CH:C{-\!-\!-}C\cdot CH_3}{OC\cdot NH\cdot N}$.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzal-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{14}ON_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CH:C{-\!-\!-}C\cdot CH_3}{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ (*S. 185*). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_6N_3$. Scharlachrote Tafeln. F: 113—114° (SASTRY, *Soc.* **109**, 273).

1-Phenyl-3-methyl-4-benzal-pyrazolon-(5)-anil $C_{23}H_{19}N_3$ =
$C_6H_5\cdot CH:C$ —— $C\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 125° (MICHAELIS, *A.* **385**, 24). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 164°. Löslich in Alkohol, Äther und Ligroin mit blauer Fluorescenz. Unlöslich in Säuren und Alkalilaugen.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzal-pyrazolon-(5)-p-tolylimid $C_{24}H_{21}N_3$ =
$C_6H_5\cdot CH:C$ —— $C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-p-tolylimid beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid (MICHAELIS, *A.* **385**, 40). — Gelbgrüne Prismen. F: 163°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Ligroin. Die Lösungen in Äther, Ligroin und Alkohol zeigen blaue Fluorescenz.

1-Benzyl-3-methyl-4-benzal-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{16}ON_2$ =
$C_6H_5\cdot CH:C$ —— $C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 140—150° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 61). — Rote Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Ligroin). F: 111—112°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Äther.

3-Methyl-4-benzal-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amidin $C_{12}H_{12}ON_4$ =
$C_6H_5\cdot CH:C$ —— $C\cdot CH_3$
$OC\cdot N[C(:NH)\cdot NH_2]\cdot N$
. *B.* Aus 3-Methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amidin beim Kochen mit Benzaldehyd in Alkohol oder beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 125° (SCHESTAKOW, KASAKOW, Ж. **44**, 1318; *C.* **1913** I, 29). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 210°. Unlöslich in Wasser und Äther.

1-[2-Carboxy-phenyl]-3-methyl-4-benzal-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{14}O_3N_2$ =
$C_6H_5\cdot CH:C$ —— $C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$
[1]). *B.* Aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* **373**, 168). — Farblose Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 243°. Löslich in heißen Alkalilaugen unter Zersetzung.

1-[3-Carboxy-phenyl]-3-methyl-4-benzal-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{14}O_3N_2$ =
$C_6H_5\cdot CH:C$ —— $C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$
. *B.* Aus 1-[3-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erwärmen mit Benzaldehyd (MICHAELIS, HORN, *A.* **373**, 217). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 251°.

1-[4-Carboxy-phenyl]-3-methyl-4-benzal-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{14}O_3N_2$ =
$C_6H_5\cdot CH:C$ —— $C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$
. *B.* Aus 1-[4-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erwärmen mit Benzaldehyd (MICHAELIS, HORN, *A.* **373**, 215). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 266°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig; sehr leicht löslich in verd. Alkalilaugen.

1-Phenyl-3-methyl-4-[2-nitro-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{13}O_3N_3$ =
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C$ —— $C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
(*S. 186*). *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit 2-Nitro-benzaldehyd auf 140° (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **84**, 536). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

1-Phenyl-3-methyl-4-[3-nitro-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{13}O_3N_3$ =
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C$ —— $C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit 3-Nitro-benzaldehyd auf 140° (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **84**, 536). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol.

---

[1]) Der Verbindung kann auch die nebenstehende Konstitutionsformel zukommen (vgl. MICHAELIS, *A.* **373**, 169).

C_6H_4 —— $CO\cdot O\cdot C$ = $C\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$
—— $N\cdot N:C\cdot CH_3$

1-Phenyl-3-methyl-4-[4-nitro-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{13}O_3N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit 4-Nitro-benzaldehyd auf 140° (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **84**, 537). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, sehr schwer in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure ein orangerotes Produkt vom Schmelzpunkt 205°.

7. ***5-Methyl-2-phenyl-4-formyl-imidazol*** bezw. ***5-Methyl-2-phenyl-4-oxymethylen-imidazolenin*** $C_{11}H_{10}ON_2$ = $OHC\cdot C$—N / $CH_3\cdot C\cdot NH$ $>C\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot CH:C$—N / $CH_3\cdot C$=N $>C\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 116.

8. ***Lactam der β-[3.4-Dihydro-chinazolyl-(2)]-propionsäure*** $C_{11}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-[2-Nitro-benzyl]-succinimid durch Reduktion mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure, mit Zink und Salzsäure oder mit siedender Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GABRIEL, *B.* **45**, 714). — Nadeln (aus Wasser). F: 183—184°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Leicht löslich in sehr verdünnter Salzsäure. — Liefert beim Erwärmen mit Alkalilaugen oder Barytwasser die entsprechenden Salze der β-[3.4-Dihydro-chinazolyl-(2)]-propionsäure (Syst. No. 3646). — $C_{11}H_{10}ON_2 + HI$. Nadeln (aus Alkohol). — $2C_{11}H_{10}ON_2 + 2HCl + SnCl_4$. Blättchen. — Chloroplatinat. Bräunliche Krystalle.

[Formel: C_6H_4 $<$ CH_2—N——CO / N=$C\cdot CH_2\cdot CH_2$]

4. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}ON_2$.

1. ***6-Oxo-4-methyl-2-p-tolyl-dihydropyrimidin, 4-Methyl-2-p-tolyl-pyrimidon-(6)*** bezw. ***6-Oxy-4-methyl-2-p-tolyl-pyrimidin*** $C_{12}H_{12}ON_2$ = $HC<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot N\\CO—NH\end{matrix}>C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $HC<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot N\\C(OH):N\end{matrix}>C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 187)*. *B.* Aus 2-p-Tolyl-pyrimidon-(6)-essigsäure-(4) beim Erhitzen auf 210° (PINNER; *B.* **28**, 481).

2. ***5-Oxo-3-methyl-4-α-phenäthyliden-Δ²-pyrazolin, 3-Methyl-4-α-phenäthyliden-pyrazolon-(5)*** $C_{12}H_{12}ON_2$ = $C_6H_5\cdot C(CH_3):C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$.

1-Phenyl-3-methyl-4-α-phenäthyliden-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{16}ON_2$ = $C_6H_5\cdot C(CH_3):C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Acetophenon und Zinkchlorid auf 140° (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **84**, 537). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, Ligroin und Chloroform, löslich in kaltem Alkohol.

3. ***3(bezw. 5)-Methyl-4-o-toluyl-pyrazol*** $C_{12}H_{12}ON_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HC\cdot NH\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C$==$C\cdot CH_3$ / $HC:N\cdot NH$.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-o-toluyl-pyrazol $C_{18}H_{15}ON_2Cl$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol beim Behandeln mit o-Toluylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 749). — Krystalle (aus verd. Alkohol + Aceton). F: 84°. Kp_{12}: 243—245°.

4. ***3(bezw. 5)-Methyl-4-p-toluyl-pyrazol*** $C_{12}H_{12}ON_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HC\cdot NH\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C$==$C\cdot CH_3$ / $HC:N\cdot NH$.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-p-toluyl-pyrazol $C_{18}H_{15}ON_2Cl$ =

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C$ ——— $C \cdot CH_3$
$ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$

B. Aus 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol beim Behandeln mit p-Toluylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 746). — Nadeln (aus verd. Alkohol + Aceton). F: 86°. Kp_{100}: ca. 220°. Siedet unter gewöhnlichem Druck oberhalb 300° unter geringer Zersetzung. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-[4-carboxy-benzoyl]-pyrazol.

5. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{16}ON_2$.

1. *5-Oxo-3-methyl-4-[4-isopropyl-benzal]-Δ^2-pyrazolin, 3-Methyl-4-[4-isopropyl-benzal]-pyrazolon-(5)* $C_{14}H_{16}ON_2$ =

$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C$ ——— $C \cdot CH_3$
$OC \cdot NH \cdot N$

1-Phenyl-3-methyl-4-[3-nitro-4-isopropyl-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{20}H_{19}O_3N_3$ =

$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:C$ ——— $C \cdot CH_3$
$OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$

B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit 1 Mol 3-Nitro-cuminol in Alkohol auf dem Wasserbad (PIZZUTI, *G.* **40 II**, 239). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). Beginnt bei 180° sich zu zersetzen und ist bei 205—208° geschmolzen. Leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Eisessig, Benzol und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

2. *3-Oxo-4'.5'.4''.5''-tetramethyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-benzol],* „Tetramethylpyrranthron“ $C_{14}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-4'.5'.4''.5''-tetramethyl-[dipyrrolo-2'.3':1.2; 2''.3'':4.5-benzol] (Tetramethylpyrranthranol), S. 121.

$CH_3 \cdot C$ —NH— —CO— —$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot C$ — —CH_2— —NH— $C \cdot CH_3$

6. [2.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrroleninyliden-(2)]-methan(?), 2.5.3'.5'-Tetramethyl-4'-acetyl-pyrromethen-(3.2')[1](?)

$C_{15}H_{18}ON_2$ =
HC——C——CH=C·N:C·CH_3
$CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot C$=$C \cdot CO \cdot CH_3$ (?).

B. Bei der Kondensation von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) (PILOTY, KRANNICH, WILL, *B.* **47**, 2540). — Perchlorat $C_{15}H_{18}ON_2 + HClO_4$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 206°.

7. 3-Oxo-5'.5''-dimethyl-4'.4''-diäthyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-benzol] $C_{16}H_{20}ON_2$,

s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-5'.5''-dimethyl-4'.4''-diäthyl-[dipyrrolo-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-benzol], S. 122.

$CH_3 \cdot C$ —NH— —CO— —$C \cdot C_2H_5$
$C_2H_5 \cdot C$ — —CH_2— —NH— $C \cdot CH_3$

8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_8ON_2$.

1. *4'-Oxo-[cyclopenteno-1'.2':2.3-chinoxalin], 2.3-[β-Oxo-trimethylen]-chinoxalin* $C_{11}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Chinoxalin-Ring mit N, N; $-CH_2-CO-CH_2-$)

3'.3'.5'-Tribrom-4'-phenylimino-[cyclopenteno-1'.2':2.3-chinoxalin] bezw. 3'.5'.5'-Tribrom-4'-anilino-[cyclopentadieno-1'.2':2.3-chinoxalin] $C_{17}H_{10}N_3Br_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 2.5.5-Tribrom-1-anilino-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 183) beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin in Eisessig (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 991). — Krystalle (aus Essigsäure). Wird bei 210° schwarz und sintert bei 250°.

I. (Chinoxalin-Ring mit N, N; $-CBr_2-C(:N \cdot C_6H_5)-CHBr-$)   II. (Chinoxalin-Ring mit N, N; $-CBr=C(NH \cdot C_6H_5)-CBr_2-$)

[1]) Vgl. dazu S. 45.

2. ***2-Oxo-2.3-dihydro-perimidin, Perimidon, N.N'-[Naphthylen-(1.8)]-harnstoff*** $C_{11}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-perimidon $C_{17}H_{10}O_5N_4$ = $C_{10}H_6<{}^{NH}_{N[C_6H_3(NO_2)_2]}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus [8-(2.4-Dinitro-anilino)-naphthyl-(1)]-carbamidsäureäthylester beim Erhitzen unter 10—12 mm Druck auf 193° (SACHS, FORSTER, *B.* **44**, 1743). Beim Behandeln von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) mit Phosgen in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (S., F.). — Rote Prismen mit $^1/_2$ C_8H_{10} (aus Xylol). F: 267—268° (Zers.). Schwer löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, Xylol, Pyridin und Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

Thioperimidon, N.N'-[Naphthylen-(1.8)]-thioharnstoff $C_{11}H_8N_2S$ = $C_{10}H_6<{}^{NH}_{NH}>CS$ bezw. desmotrope Formen *(S. 194)*. Kondensation mit Chinonchlorimid: AGFA, D. R. P. 247592; *C.* **1912** II, 165; *Frdl.* **11**, 249. Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 254328, 264293; *C.* **1913** I, 199; II, 1352; *Frdl.* **11**, 494, 499. Überführung in einen Küpenfarbstoff: BASF, D. R. P. 252772; *C.* **1912** II, 1794; *Frdl.* **11**, 315.

x-Nitro-thioperimidon $C_{11}H_7O_2N_3S = O_2N\cdot C_{10}H_5<{}^{NH}_{NH}>CS$. *B.* Aus Thioperimidon beim Behandeln mit 1 Mol Salpetersäure (BAYER & Co., D. R. P. 264293; *C.* **1913** II, 1352; *Frdl.* **11**, 499). — Graubraunes Pulver. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, löslich in Aceton. Löslich mit bräunlicher Farbe in konz. Schwefelsäure, mit orangeroter Farbe in verd. Natronlauge. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: B. & Co.

x.x-Dinitro-thioperimidon $C_{11}H_6O_4N_4S = (O_2N)_2C_{10}H_4<{}^{NH}_{NH}>CS$. *B.* Aus Thioperimidon beim Erwärmen mit 2 Mol Salpetersäure in Eisessig auf 50° (BAYER & Co., D. R. P. 264293; *C.* **1913** II, 1352; *Frdl.* **11**, 499). — Gelbbraunes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Benzol und Eisessig, löslich in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlicher, in verd. Natronlauge mit orangeroter Farbe. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: B. & Co.

3. ***5'-Oxo-4'.5'-dihydro-[pyrrolo-2'.3':2.3-chinolin], Lactam der [2-Amino-chinolyl-(3)]-essigsäure*** $C_{11}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chlornorisoharman (S. 53) beim Kochen mit Kaliumacetat in Eisessig (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1982). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 235°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit grünlicher Fluorescenz. — Liefert beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure Carbostyril-essigsäure-(3) (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 557).

2. **Lactam des 4-Amino-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-pyrrolenins, „Gyrilon"** $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Oxydation von salzsaurem Dihydrogyrilon (S. 121) mit Bromwasser (GABRIEL, *B.* **44**, 90). — Nadeln. F: 212° (Rotfärbung). Schwer löslich in siedendem Wasser, etwas leichter in heißem Alkohol. Löslich in Kalilauge mit blaßgelber Farbe. Bildet mit Säuren Salze. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf ca. 135° eine isomere Verbindung (s. u.).

Verbindung $C_{13}H_{12}ON_2$. *B.* Beim Erhitzen von Gyrilon mit rauchender Salzsäure im Rohr auf ca. 135° (GABRIEL, *B.* **44**, 90). — Citronengelbe Blättchen und Säulen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° (Zers.). Sublimierbar. Bildet mit Säuren keine Salze. — Wird an der Luft grünlich.

Lactam des 3-Chlor-4-amino-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-pyrrolenins, „Chlorgyrilon" $C_{13}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Gyrolon (Syst. No. 3635) mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **44**, 86). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), die beim Trocknen farblos werden. F: 196°. Sublimiert unter vermindertem Druck. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in verd. Alkalilaugen mit gelber Farbe, leicht löslich in Salzsäure. — Gibt beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor Dihydrogyrilon (S. 121). Liefert beim Kochen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge N-Methyl-chlorgyrilon (S. 268). — Löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt ein blaues Pulver aus.

Lactam des 3-Chlor-4-methylamino-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-pyrrolenins, „N-Methyl-chlorgyrilon" $C_{14}H_{13}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chlorgyrilon (S. 267) beim Kochen mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (GABRIEL, *B.* **44**, 87). Beim Kochen von Methylgyrolon (Syst. No. 3593) mit Phosphoroxychlorid (G.). — Gelblichgrüne Nadeln (aus verd. Methanol). F: 128° bis 128,5°. Unlöslich in Kalilauge.

N—C(CH3)2, C, C=CCl, CO, N·CH3

3. γ-Oxo-α-[3-äthyl-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-propan, ⟨β-[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-äthyl⟩-[chinolyl-(4)]-keton, Hydrocinchotoxin, Hydrocinchonicin, Cinchotintoxin, Cinchoticin $C_{19}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 196)*. *B.* Beim Erhitzen von Hydrocinchonin (S. 126) mit verd. Essigsäure (KAUFMANN, HUBER, *B.* **46**, 2919). Aus N-Benzoyl-homocincholoipon-äthylester (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 488) beim Erhitzen mit Cinchoninsäure-äthylester in Benzol bei Gegenwart von Natriumäthylat und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (RABE, KINDLER, *B.* **51**, 1364). — Dickes Öl (KAU., H.; R., KI.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Bromwasserstoffsäure das Dihydrobromid des Bromhydrocinchotoxins (s. u.) (KAU., H.).

C2H5·HC—CH—CH2, CH2, CH2, H2C—NH, CH2·CO·, N

Hydrocinchotoxin-phenylhydrazon $C_{25}H_{30}N_4 = HNC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. — Pikrat $C_{25}H_{30}N_4+2C_6H_3O_7N_3$. *B.* Aus 1 Mol Hydrocinchotoxin, 1 Mol Phenylhydrazin und 2 Mol Pikrinsäure in Alkohol + wenig Eisessig (RABE, KINDLER, *B.* **51**, 1365). F: 215° (korr.; Zers.).

N-Benzoyl-hydrocinchotoxin $C_{26}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_9H_6N$. *B.* Aus Hydrocinchotoxin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (KAUFMANN, HUBER, *B.* **46**, 2920; K., ROTHLIN, BRUNNSCHWEILER, *B.* **49**, 2304; Höchster Farbw., D. R. P. 313321; *C.* **1919** IV, 499; *Frdl.* **13**, 844). — Nadeln (aus Essigester). F: 124° (K., R., B.; H. F.). Schwer löslich in siedendem Wasser, Ligroin und Äther, leicht in Benzol und Essigester, sehr leicht in Alkohol und Chloroform (K., R., B.). — Liefert beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig N-Benzoyl-cincholoipon (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 488) und Cinchoninsäure (K., R., B.).

N-Benzoyl-hydrocinchotoxin-Ch-hydroxymethylat $C_{27}H_{32}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus N-Benzoyl-cinchotoxin beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Chloroform (KAUFMANN, ROTHLIN, BRUNNSCHWEILER, *B.* **49**, 2304). — Das methylschwefelsaure Salz liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser N-Benzoyl-homocincholoipon (isoliert als Äthylester; Ergw. Bd. XX/XXII, S. 488), N-Methyl-N-formyl-anthranilsäure und andere Produkte (K., Ro., B.; RABE, KINDLER, *B.* **51**, 1363). — Methylschwefelsaures Salz. Gelbes Öl. Leicht löslich in Wasser (K., Ro., B.). — Pikrat $C_{27}H_{31}O_2N_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152—154° (K., Ro., B.).

β-Brom-γ-oxo-α-[3-äthyl-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-propan, Bromhydrocinchotoxin, Bromcinchoticin $C_{19}H_{23}ON_2Br = HNC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_9H_6N$. *B.* Das Dihydrobromid entsteht aus Hydrocinchotoxin beim Behandeln mit Brom in Bromwasserstoffsäure (KAUFMANN, HUBER, *B.* **46**, 2920; K., HAENSLER, *B.* **50**, 703). — Die Salze liefern beim Behandeln mit Soda-Lösung Hydrocinchoninon (S. 271) (K., HAE.). — $C_{19}H_{23}ON_2Br+HBr$. *B.* Aus dem Dihydrobromid (s. u.) beim Behandeln mit der berechneten Menge Natriumdicarbonat in Wasser (K., HAE.). Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{23}ON_2Br+2HBr$. Gelbe Krystalle. F: ca. 198° (Zers.) (K., HU.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

γ-Oxo-α-[3-(α.β-dibrom-äthyl)-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-propan, Dibrom-hydrocinchotoxin, Cinchotoxindibromid $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 = HNC_5H_8(CHBr\cdot CH_2Br)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_9H_6N$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) Base $C_{19}H_{22}ON_2Br_2$ (Schmelzpunkt des wasserfreien Dihydrobromids 162°). *B.* Das Dihydrobromid entsteht neben dem Dihydrobromid der stereoisomeren Form (S. 269) beim Behandeln von Cinchotoxin mit Brom in verd. Bromwasserstoffsäure unter Kühlung (ROHDE, MEISSNER, *B.* **47**, 1508, 1514). — Nadeln (aus Äther). Beginnt bei ca. 95° zu sintern und ist bei etwa 105° zu einer bräunlichen Flüssigkeit geschmolzen. Sehr leicht löslich in Chloroform. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Benzol sowie beim Stehenlassen mit Chloroform. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2+HBr$. Nadeln oder Stäbchen (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 178°, bei raschem Erhitzen bei ca. 190°. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2+2HBr+2H_2O$. Gelbliche Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Schmilzt wasserfrei

bei 162°, wasserhaltig unscharf zwischen 120° und 125°. Das wasserfreie Salz ist gelb und nimmt an der Luft Wasser auf.

b) Base $C_{19}H_{22}ON_2Br_2$ (Schmelzpunkt des wasserfreien Dihydrobromids 151°). *B.* s. o. bei der stereoisomeren Form. — Das Dihydrobromid liefert beim Behandeln mit Soda-Lösung die Verbindung $C_{19}H_{21}ON_2Br$ (s. nebenstehende Formel; S. 271) (ROHDE, MEISSNER, *B.* 47, 1512). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2+HBr$. Warzen (aus Wasser). F: ca. 168°; bei raschem Erhitzen steigt der Schmelzpunkt auf ca. 185°. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2+2HBr+2H_2O$. Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Schmilzt wasserfrei bei 151°, wasserhaltig bei ca. 124°. Das wasserfreie Salz ist gelb und nimmt an der Luft wieder Wasser auf.

BrHC—CH—CH—CH₂ / CH₂ CH₂ / H₂C—N—CH₂ CH₂·CO·C₉H₆N

9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_2$.

1. **2-Oxo-6.7-äthylen-2.3-dihydro-perimidin, 6.7-Äthylen-perimidon** $C_{13}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

H_2C—$C_{10}H_4$(—NH—)(—NH—)>CO, H_2C—

6.7-Äthylen-thioperimidon $C_{13}H_{10}N_2S = C_{12}H_8<^{NH}_{NH}>CS$. *B.* Aus 5.6-Diamino-acenaphthen beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol (SACHS, MOSEBACH, *B.* 44, 2862). — Krystalle (aus Nitrobenzol oder Eisessig). Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 340°. Sehr schwer löslich.

2. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}ON_2$.

1. *6-Oxo-3-β-naphthyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin, 3-β-Naphthyl-pyridazinon-(6)* $C_{14}H_{12}ON_2$ = $H_2C\cdot C(C_{10}H_7):N$ / H_2C——CO——NH. *B.* Aus β-[Naphthoyl-(2)]-propionsäure beim Behandeln mit Hydrazinsulfat in Natronlauge (BORSCHE, SAUERNHEIMER, *B.* 47, 1647). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol.

2. *3-Methyl-α'-acetyl-[naphtho-1'.2':4.5-pyrazol]* $C_{14}H_{12}ON_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot C_{10}H_5<^{C(CH_3)}_{NH}>N$. *B.* Aus x.x-Diacetyl-naphthol-(2) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 642) beim Behandeln mit der berechneten Menge Hydrazin (WITT, BRAUN, *B.* 47, 3226). Aus dem entsprechenden Azin (s. u.) beim Kochen mit konz. Salzsäure (W., BR., *B.* 47, 3231). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 175° (W., BR.).

Azin $C_{28}H_{24}N_6 = N<^{C(CH_3)}_{NH}>C_{10}H_5\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_{10}H_5<^{C(CH_3)}_{NH}>N$. *B.* Aus x.x-Diacetyl-naphthol-(2) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 642) beim Kochen mit überschüssigem Hydrazin (WITT, BRAUN, *B.* 47, 3231). — Gelbe Krystalle. Unlöslich.

3. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}ON_2$.

1. *5-Oxo-4.4-diphenyl-imidazolidin, 4.4-Diphenyl-imidazolidon-(5)* $C_{15}H_{14}ON_2$ = $(C_6H_5)_2C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CH_2. *B.* Aus 4.4(bezw. 5.5)-Diphenyl-imidazolon-(5 bezw. 4) (S. 273) beim Behandeln mit Zink in siedender verdünnter Salzsäure (BILTZ, SEYDEL, *A.* 391, 225). Durch Reduktion von 5.5-Diphenyl-2-thio-hydantoin mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (B., S., *A.* 391, 218). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185,5—186,5° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigester, fast unlöslich in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in salpetersaurer, essigsaurer oder alkalischer Lösung 4.4(bezw. 5.5)-Diphenyl-imidazolon-(5 bezw. 4); daneben entstehen wenig 2-Oxy-4.4-diphenyl-imidazolidon-(5) und Benzophenon. — $C_{15}H_{14}ON_2+HCl$. Krystalle. Spaltet beim Erwärmen leicht Chlorwasserstoff ab. Zersetzt sich bei etwa 205—206°. — $C_{15}H_{14}ON_2+HNO_3$. Tafeln. Zersetzt sich bei 171°. — **Pikrat** $C_{15}H_{14}ON_2+C_6H_3O_7N_3$. Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser), Nadeln mit $2C_6H_6$ (aus Benzol). F: 158° (unscharf). Sehr leicht löslich in Eisessig und Essigester, leicht in Alkohol, heißem Benzol und Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroin.

2. ***2-Oxo-4.5-diphenyl-imidazolidin, 4.5-Diphenyl-imidazolidon-(2), N.N'-[α.α'-Diphenyl-äthylen]-harnstoff*** $C_{15}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot HC \cdot NH$ / $C_6H_5 \cdot HC \cdot NH$ > CO *(S. 201).* *B.* Aus 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) (S. 273) beim Behandeln mit Natrium in siedendem Alkohol (BILTZ, *A.* **391**, 176). — Leicht löslich in Eisessig, löslich in Aceton, Xylol und Nitrobenzol, sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure, fast unlöslich in konz. Salzsäure. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure auf dem Wasserbad N.N'-Dibenzoyl-harnstoff. Beim Kochen mit Bromwasserstoff in Eisessig erhält man Mesostilbendiamin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 76).

1.3-Diacetyl-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) $C_{19}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot HC \cdot N(CO \cdot CH_3)$ / $C_6H_5 \cdot HC \cdot N(CO \cdot CH_3)$ > CO. *B.* Aus 4.5-Diphenyl-imidazolidon-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BILTZ, *A.* **391**, 182). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln.

4. p-Tolyl-p-toluyl-hydrazimethylen $C_{16}H_{16}ON_2$ =

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)<$ NH / NH. Vgl. hierzu p-Tolil-monohydrazon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 402).

5. 4-Oxo-1-diäthylmethyl-3.4-dihydro-6.7-benzo-phthalazin, 1-Diäthylmethyl-6.7-benzo-phthalazon-(4) $C_{17}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

(Formel: CO—NH, C=N, $CH(C_2H_5)_2$)

3-Phenyl-1-diäthylmethyl-6.7-benzo-phthalazon-(4) $C_{23}H_{22}ON_2$ = $C_{10}H_6<$ CO——N·C_6H_5 / C[CH(C_2H_5)$_2$]:N. *B.* Beim Erhitzen von 3-Diäthylacetyl-naphthalin-carbonsäure-(2) mit Phenylhydrazin (FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 67). — Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 175°.

6. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{22}ON_2$.

1. ***γ-Oxo-α-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-propan, {β-[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-[chinolyl-(4)]-keton, Cinchotoxin, Cinchonicin*** $C_{19}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 203).*

(Formel: CH_2:CH·HC—CH—CH_2, CH_2, CH_2, H_2C—NH, CH_2·CO·Chinolyl)

B. Aus Cinchonin durch Behandlung mit Säuren, und zwar in geringer Menge beim Kochen mit verd. Salzsäure, in größerer Menge beim Erwärmen mit Phosphorsäure oder mit organischen Säuren, besonders Essigsäure (RABE, *B.* **43**, 3309; **45**, 2929; BIDDLE, *Am. Soc.* **34**, 503; *B.* **45**, 527, 2833; KAUFMANN, *B.* **46**, 1828). Geschwindigkeit der Bildung aus Cinchonin und Abhängigkeit dieser Reaktion von den Dissoziationskonstanten der die Umlagerung bewirkenden Säuren: RA., *B.* **43**, 3309; BID., *B.* **45**, 2834, 2836; *Am. Soc.* **37**, 2088; **38**, 906; BID., ROSENSTEIN, *Am. Soc.* **35**, 418; BID., BRAUER, *Am. Soc.* **37**, 2067. Cinchotoxin entsteht auch beim Erhitzen von Cinchonidin mit Ameisensäure oder Essigsäure (RA., *B.* **45**, 2929; BID., BUTZBACH, *Am. Soc.* **37**, 2083). Geschwindigkeit der Bildung aus Cinchonidin: BID., BU.; BID., *Am. Soc.* **37**, 2096; **38**, 906. — Dichten, Brechungsindices und Drehungsvermögen von Lösungen in Alkohol und in Aceton: PEACOCK, *Soc.* **105**, 2787. Salzsäure beeinflußt das Drehungsvermögen in Wasser nur unwesentlich (BID., WATSON, *Am. Soc.* **39**, 973). — Cinchotoxin liefert beim Behandeln mit Natriumhypobromit in mit Äther überschichteter salzsaurer Lösung N-Brom-cinchotoxin (S. 271) (RA., *B.* **44**, 2089). Bei Einw. von Brom in Bromwasserstoffsäure entstehen die Dihydrobromide der beiden stereoisomeren Cinchotoxindibromide (S. 268, 269) (ROHDE, MEISSNER, *B.* **47**, 1508). — Physiologische Wirkung: BIBERFELD, *Ar. Pth.* **79**, 376. — Cinchotoxin gibt beim Behandeln mit Phenylhydrazin und Pikrinsäure einen roten Niederschlag (Pikrat des Cinchotoxin-phenylhydrazons, s. u.); der Nachweis mit Hilfe dieser Reaktion gelingt noch bei einer Verdünnung von 1:2500 (K.).

Cinchotoxin-phenylhydrazon $C_{25}H_{28}N_4$ = $HNC_5H_8(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_9H_6N$ *(S. 205).* — **Pikrat** $C_{25}H_{28}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Eisessig). Wird bei ca. 200° schwarz und schmilzt dann unter Zersetzung (KAUFMANN, *B.* **46**, 1829). Schwer löslich.

N-Brom-cinchotoxin $C_{19}H_{21}ON_2Br = BrNC_5H_8(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_9H_6N$. *B.* Aus Cinchotoxin beim Behandeln mit Natriumhypobromit in mit Äther überschichteter salzsaurer Lösung (RABE, *B.* **44**, 2089). — Prismen (aus Äther oder Alkohol). F: 153°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Äther, unlöslich in Wasser. — Beim Versetzen einer siedenden alkoholischen Lösung mit einer kalten Natriumäthylat-Lösung und Erkaltenlassen erhält man Cinchoninon (S. 276).

2. ***[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-keton, Dihydrocinchoninon, Hydrocinchoninon,*** Cinchotinon $C_{19}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 207)*. *B.* Aus dem Monohydrobromid oder dem Dihydrobromid des Bromhydrocinchotoxins (S. 268) beim Behandeln mit Soda-Lösung (KAUFMANN, HAENSLER, *B.* **50**, 704). — F: 126° (IRSCHICK, Dissert. [Jena 1913], S. 19 Anm.). Zeigt Mutarotation: Endwert: $[\alpha]_D^{20}$: +76,4° (Alkohol; c = 2,3) (RABE, *A.* **373**, 118); $[\alpha]_D^{18}$: +75,8° (Alkohol; c = 4) (K., HUBER, *B.* **46**, 2921). — Liefert bei der Hydrierung in 75%igem Alkohol bei Gegenwart von Palladiumschwarz Hydrocinchonin und daneben in geringerer Menge Hydrocinchonidin (K., HU.). Beim Behandeln mit Brom in Chloroform erhält man Bromhydrocinchoninon (s. u.) (K., HAE.). Beim Erhitzen des Hydrojodids mit Methyljodid und Alkohol im Rohr auf 100° entsteht das Hydrojodid des Hydrocinchoninon-Ch-jodmethylats (s. u.) (K., HAE.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (K., HAE.).

$C_2H_5\cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH\cdot CO\cdot C_9H_6N$

Hydrocinchoninon-Ch-hydroxymethylat $C_{20}H_{26}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{20}H_{25}ON_2\cdot I + HI$. *B.* Aus dem Hydrojodid des Hydrocinchoninons (s. o.) beim Erhitzen mit Methyljodid und Alkohol im Rohr auf 100° (KAUFMANN, HAENSLER, *B.* **50**, 704). Gelbrote Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 214—215°.

[2(?)-Brom-5-äthyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-keton, Bromhydrocinchoninon $C_{19}H_{21}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Hydrocinchoninon beim Behandeln mit Brom in Chloroform (KAUFMANN, HAENSLER, *B.* **50**, 705). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen in saurer Lösung Hydrocinchoninon.

$C_2H_5\cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CBr\cdot CO\cdot C_9H_6N$ (?)

3. ***γ-Oxo-α-[1.3-äthylen-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-propan*** $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel I.

I. $H_2C—CH—CH—CH_2$ | CH_2 CH_2 | $H_2C—N—CH_2$ $CH_2\cdot CO\cdot C_9H_6N$

II. $BrHC—CH—CH—CH_2$ | CH_2 CH_2 | $H_2C—N—CH_2$ $CH_2\cdot CO\cdot C_9H_6N$

Verbindung $C_{19}H_{21}ON_2Br$, Formel II. *B.* Aus dem bei 151° schmelzenden Dihydrobromid des Cinchotoxindibromids (S. 269) beim Behandeln mit Soda-Lösung (ROHDE, MEISSNER, *B.* **47**, 1512). — Krystalle (aus Benzol). F: 124—125°. — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid ein bei 216° schmelzendes Jodmethylat.

10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}ON_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}ON_2$.

1. ***ms-Diazo-desoxybenzoin, Phenyl-benzoyl-diazomethan, Benzilmonodiazid*** $C_{14}H_{10}ON_2 = (C_6H_5)(C_6H_5\cdot CO)C\lt\overset{N}{\underset{N}{\|}}$ *(S. 208)* s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 395.

2. ***4-Oxo-2-phenyl-3.4 (bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin, 2-Phenyl-chinazolon-(4)*** bezw. ***4-Oxy-2-phenyl-chinazolin*** $C_{14}H_{10}ON_2$, Formel III bezw. IV bezw. V *(S. 208)*. *B.* Beim Kochen von Bis-[2-benzamino-benzoyl]-amin mit Kalilauge (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 961). Aus 3-Oximino-2-phenyl-indolenin beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther bei gewöhnlicher Temperatur und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser oder beim Behandeln mit Zinkchlorid und Kochen

III. $C_6H_4\lt\overset{CO\cdot NH}{\underset{N=C\cdot C_6H_5}{}}$ IV. $C_6H_4\lt\overset{CO\cdot N}{\underset{NH—C\cdot C_6H_5}{}}$ V. $C_6H_4\lt\overset{C(OH):N}{\underset{N=C\cdot C_6H_5}{}}$

der hierbei entstehenden Verbindung $C_{14}H_{10}ON_2$ (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 316) mit 25%iger Schwefelsäure oder mit 15%iger Natronlauge (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22** II, 153, 230). — F: 234—235° (AL.), 237,5° (korr.) (B., G., AM.).

3-Methyl-2-phenyl-chinazolon-(4) $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot CH_3}_{N=C\cdot C_6H_5}$ *(S. 209)*. *B.* Man kocht 2-Phenyl-chinazolon-(4) mit Natriumäthylat-Lösung und erhitzt das Reaktionsgemisch mit Methyljodid im Rohr auf 120° (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22** II, 231). — Nadeln (aus Ligroin). F: 131—132°.

2.3-Diphenyl-chinazolon-(4) $C_{20}H_{14}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_5}_{N=C\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von Benzoesäure-phenylimid-chlorid mit einer wäßr. Lösung von anthranilsaurem Natrium (MUMM, HESSE, *B.* **43**, 2511). — Prismen (aus Alkohol). F: 158° bis 159°. Löslich in Alkohol, Aceton und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Hydrochlorid. Krystalle. F: ca. 172°. Wird beim Umkrystallisieren in 2.3-Diphenyl-chinazolon-(4) und Chlorwasserstoff gespalten.

3-Amino-2-phenyl-chinazolon-(4) $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot NH_2}_{N=C\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Hydrazino-6-oxo-2-phenyl-4.5-benzo-3.6-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4392) mit 60%iger Essigsäure oder mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **48**, 1191). — Nadeln (aus Benzol). F: 178—179°. Löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin. Leicht löslich in verd. Salzsäure.

3.3'-m-Phenylen-bis-[2-(3-nitro-phenyl)-chinazolon-(4)] $C_{34}H_{20}O_6N_6$, Formel I. *B.* Beim Schmelzen von „m-Nitrobenzoyl-anthranil" (Formel II; Syst. No. 4283) mit m-Phenylendiamin (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 961). — Gelbes Pulver. Sintert bei 180°, F: 226°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Essigester und Benzol.

I. $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\text{———}C_6H_4\text{———}N\cdot CO}_{N=C\cdot C_6H_4\cdot NO_2\;\; O_2N\cdot C_6H_4\cdot C=N}\rangle C_6H_4$ II. $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot O}_{N=C\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$

3.3'-m-Phenylen-bis-[2-(4-nitro-phenyl)-chinazolon-(4)] $C_{34}H_{20}O_6N_6$, Formel I. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 961). — Gelbes, unlösliches Pulver. F: 207°. Wird beim Kochen mit Salzsäure weiß, ohne sich zu lösen.

3. ***2-Benzoyl-benzimidazol*** $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-[α-Oxy-benzyl]-benzimidazol beim Kochen mit siedender Chromessigsäure (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3492). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 209° bis 210°. Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, leicht in warmem Eisessig.

Phenylhydrazon $C_{20}H_{16}N_4 = C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbliche Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 185—186° (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3493). Leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in Eisessig.

Methylphenylhydrazon $C_{21}H_{18}N_4 = C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C\cdot C(C_6H_5):N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 225° (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3493). Schwer löslich in siedendem Benzol, leicht in heißem Alkohol.

4. ***[Pyrryl-(2)]-[chinolyl-(4)]-keton*** $C_{14}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Cinchoninsäurechlorid-hydrochlorid mit Pyrrylmagnesiumjodid in siedendem Benzol und nachfolgenden Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (KARRER, *B.* **50**, 1503). — Nadeln (aus Ligroin). F: 153°. Leicht löslich in verd. Salzsäure mit gelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in verd. Essigsäure [Pyrryl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol.

(Formel: Chinolyl-(4)·CO·C(:CH·CH:CH·NH) — HC——CH, ·CO·C·NH·CH)

5. ***Verbindung*** $C_{14}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SEIDE, *B.* **58** [1925], 353. — *B.* Beim Erwärmen von Benzoylessigsäure-α-pyridylamid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 630) mit konz. Schwefelsäure auf 100° (PALAZZO, TAMBURINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 43). — Nadeln (aus Methanol). F: 150° (P., T.). Unlöslich in kaltem Wasser; löslich in verd. Mineralsäuren, unlöslich in Alkalilaugen (P., T.).

(Formel: N, CO, CH, C, C_6H_5)

2. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}ON_2$.

1. *5 (bezw. 4) - Oxo - 4.4 (bezw. 5.5) - diphenyl - Δ^2 - imidazolin, 4.4 (bezw. 5.5)-Diphenyl-imidazolon-(5 bezw. 4)* $C_{15}H_{12}ON_2$ = $(C_6H_5)_2C$—N≥CH / OC·NH bezw. $(C_6H_5)_2C$·NH≥CH / OC—N. *B.* Aus 4.4-Diphenyl-imidazolidon-(5) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, in Eisessig bei 60° oder in alkal. Lösung bei 70—80° (BILTZ, SEYDEL, *A.* **391**, 221). Aus 2-Oxy-4.4-diphenyl-imidazolidon-(5) beim Erhitzen auf 170° (B., S., *A.* **391**, 221, 229). — Blättchen (aus Essigester). F: 166° bis 167° (B., S.). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Essigester und Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Ligroin und Wasser; löslich in verd. Natronlauge (B., S.).—Gibt bei der Reduktion mit Zink in siedender verdünnter Salzsäure 4.4-Diphenylimidazolidon-(5) (B., S.). Beim Kochen mit Wasser bildet sich 2-Oxy-4.4-diphenyl-imidazolidon-(5) (B., S.). Liefert beim Kochen mit ca. 20%iger Natronlauge α-Amino-diphenylessigsäure und Ammoniak (B., S.). Bei der Einw. von siedendem Eisessig entsteht 3-Acetyl-2-oxy-4.4-diphenyl-imidazolidon-(5)(?) (B., S.; vgl. dazu B., S., HAMBURGER-GLASER, *A.* **428** [1922], 228). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man 1-Acetyl-4.4-diphenylimidazolon-(5) und eine Verbindung $C_{19}H_{18}O_4N_2$ vom Schmelzpunkt 224—225° (Zers.) [wahrscheinlich 1-Formyl-3-acetyl-2-oxy-2-methyl-4.4-diphenyl-imidazolidon-(5)] (B., S.; B., S., H.-GL., *A.* **428**, 199, 226). — $C_{15}H_{12}ON_2 + HCl$. Nadeln. F: 264° (Zers.) (B., S.). — $C_{15}H_{12}ON_2 + HNO_3$. Nadeln. F: 170—171° (Zers.) (B., S.).

1-Methyl-4.4-diphenyl-imidazolon-(5) $C_{16}H_{14}ON_2$ = $(C_6H_5)_2C$—N≥CH / OC·N(CH_3). Zur Konstitution vgl. BILTZ, SEYDEL, HAMBURGER-GLASER, *A.* **428** [1922], 236. — *B.* Aus 4.4(bezw. 5.5)-Diphenyl-imidazolon-(5 bezw. 4) und Dimethylsulfat in 2%iger Natronlauge (BILTZ, SEYDEL, *A.* **391**, 226). — Prismen (aus Alkohol). F: 175—176° (korr.); leicht löslich in Eisessig und Chloroform, ziemlich schwer in Aceton und Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser und Ligroin (B., S.). — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge eine bei 211° (Zers.) schmelzende, in Wasser und organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Verbindung (α-Methylamino-diphenylessigsäure?) (B., S.; B., S., H.-GL., *A.* **428**, 239).

1-Acetyl-4.4-diphenyl-imidazolon-(5) $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $(C_6H_5)_2C$—N≥CH / OC·N(CO·CH_3). Zur Konstitution vgl. BILTZ, SEYDEL, HAMBURGER-GLASER, *A.* **428** [1922], 199, 226. — *B.* Beim Kochen von 4.4(bezw. 5.5)-Diphenyl-imidazolon-(5 bezw. 4) mit Essigsäureanhydrid, neben einer Verbindung $C_{19}H_{18}O_4N_2$ (s. o.) (B., S., *A.* **391**, 224; B., S., H.-GL.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139° (B., S.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin (B., S.). — Gibt beim Kochen mit Wasser 3-Acetyl-2-oxy-4.4-diphenyl-imidazolidon-(5)(?) (B., S.).

2. *2 - Oxo - 4.5 - diphenyl - Δ^4 - imidazolin, 4.5 - Diphenyl-imidazolon-(2)* $C_{15}H_{12}ON_2$ = C_6H_5·C·NH≥CO / C_6H_5·C·NH bezw. desmotrope Oxy-Form *(S. 211)*. *B.* Beim Aufkochen von 2-Oxy-4.5-diphenyl-Δ^3-imidazolin (S. 130) mit Brom und Alkohol (BILTZ, *A.* **391**, 189). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 5.5-Diphenyl-hydantoin (S. 364) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° (B., SEYDEL, *B.* **46**, 140). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Benzonitril und andere Produkte (B., S.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 4.5-Diphenyl-imidazolidon-(2) und wenig 2-Oxy-4.5-diphenyl-Δ^3-imidazolin (B., *A.* **391**, 176).

1.3.4.5-Tetraphenyl-imidazolon-(2) $C_{27}H_{20}ON_2$ = C_6H_5·C·N(C_6H_5)≥CO / C_6H_5·C·N(C_6H_5) *(S. 212)*. *B.* Beim Kochen von N.N′-Diphenyl-N-desyl-harnstoff (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 398) mit alkoh. Salzsäure (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2354). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 204°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Benzol und Eisessig. — Pikrat $2C_{27}H_{20}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 171°. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

1-o-Tolyl-3.4.5-triphenyl-imidazolon-(2) $C_{28}H_{22}ON_2$ = C_6H_5·C—N(C_6H_5)≥CO. / C_6H_5·C·N(C_6H_4·CH_3) *B.* Man kondensiert o-Tolyl-desylamin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 396) mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbad und erhitzt das Reaktionsprodukt mit alkoh. Salzsäure (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2355). — Krystalle (aus Alkohol). F: 193°. — Pikrat $C_{28}H_{22}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 169°.

1-m-Tolyl-3.4.5-triphenyl-imidazolon-(2) $C_{28}H_{22}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C — N(C_6H_5) \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{matrix} > CO$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2355). — Nadeln (aus Methanol oder Benzol + Petroläther). F: 185°. — Pikrat $C_{28}H_{22}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 172°.

1-p-Tolyl-3.4.5-triphenyl-imidazolon-(2) $C_{28}H_{22}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C — N(C_6H_5) \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{matrix} > CO$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2356). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Eisessig. — Pikrat $2C_{28}H_{22}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 188°.

1-β-Naphthyl-3.4.5-triphenyl-imidazolon-(2) $C_{31}H_{22}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5) \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_{10}H_7) \end{matrix} > CO$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2356). — Nadeln (aus Methanol). F: 182—183°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, heißem Alkohol und Petroläther, schwer in Äther. — Pikrat $2C_{31}H_{22}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellrote Krystalle (aus Alkohol). F: 201°.

4.5-Diphenyl-imidazolthion-(2) bezw. **2-Mercapto-4.5-diphenyl-imidazol** $C_{15}H_{12}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot NH \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH \end{matrix} > CS$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C — N \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH \end{matrix} > C\cdot SH$ (*S.* 214). Gibt bei 4-stdg. Kochen mit 3%iger Salpetersäure 4.5-Diphenyl-imidazol und Bis-[4.5-diphenyl-imidazyl-(2)]-disulfid (S. 137) (BILTZ, KREBS, *A.* **391**, 202). Bei der Einw. von Natrium in siedendem absolutem Alkohol bilden sich 2-Mercapto-4.5-diphenyl-Δ^2-imidazolin (S. 130) und wenig Mesostilbendiamin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 76) (B., K., *A.* **391**, 197, 204).

1.3.4.5-Tetraphenyl-imidazolthion-(2) $C_{27}H_{20}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5) \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5) \end{matrix} > CS$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyldesylamin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 395) mit Phenylsenföl und Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Salzsäure (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2357). — Nadeln (aus Eisessig). F: 249—250°. Schwer löslich in Methanol und Alkohol, leichter in Eisessig, leicht löslich in Aceton und Benzol.

1-o-Tolyl-3.4.5-triphenyl-imidazolthion-(2) $C_{28}H_{22}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C — N(C_6H_5) \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{matrix} > CS$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2357). — Krystalle (aus Amylalkohol). F: 240°.

1-m-Tolyl-3.4.5-triphenyl-imidazolthion-(2) $C_{28}H_{22}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C — N(C_6H_5) \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{matrix} > CS$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189°.

1-p-Tolyl-3.4.5-triphenyl-imidazolthion-(2) $C_{28}H_{22}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C — N(C_6H_5) \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{matrix} > CS$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2357). — Nadeln (aus Eisessig oder Amylalkohol). F: 234°.

1-β-Naphthyl-3.4.5-triphenyl-imidazolthion-(2) $C_{31}H_{22}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5) \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_{10}H_7) \end{matrix} > CS$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2358). — Krystalle (aus Amylalkohol). F: 219°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in kaltem Methanol und Alkohol.

3. ***4-Oxo-1-benzyl-3.4-dihydro-phthalazin, 1-Benzyl-phthalazon-(4)* bezw. *4-Oxy-1-benzyl-phthalazin*** $C_{15}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II.

I. $C_6H_4 \begin{matrix} CO — NH \\ C(CH_2\cdot C_6H_5) = N \end{matrix}$ II. $C_6H_4 \begin{matrix} C(OH) : N \\ C(CH_2\cdot C_6H_5) : N \end{matrix}$

3-Phenyl-1-benzyl-phthalazon-(4) $C_{21}H_{16}ON_2 = C_6H_4 \begin{matrix} CO — N\cdot C_6H_5 \\ C(CH_2\cdot C_6H_5) : N \end{matrix}$ (*S.* 216). *B.* Beim Behandeln einer mit Kalilauge neutralisierten Lösung von [α-Benzyl-homophthalsäure]-anhydrid mit essigsaurer Benzoldiazoniumacetat-Lösung (DIECKMANN, *B.* **47**, 1433). — F: 170°.

4. ***2-Phenacyl-benzimidazol*** $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

1-Phenyl-2-phenacyl-benzimidazol $C_{21}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_5)}>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-[β-benzoyloxy-β-phenyl-vinyl]-benzimidazol(?) (S. 138) beim Behandeln mit Alkohol oder mit heißer 2%iger Salzsäure (WOLFF, *A.* **399**, 307). — Tafeln oder Prismen (aus Äther). F: 119°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwer in Alkohol und Äther. — Gibt bei der Einw. von alkoh. Natronlauge ein krystallinisches Natriumsalz, das durch Wasser zersetzt wird. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht wieder 1-Phenyl-2-[β-benzoyloxy-β-phenyl-vinyl]-benzimidazol(?). — Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid grün. — $C_{21}H_{16}ON_2 + HCl$. Prismen. F: 240—245° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, leicht in Chloroform; schwer löslich in Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt.

Phenylhydrazon $C_{27}H_{22}N_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_5)}>C\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-phenacyl-benzimidazol und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (WOLFF, *A.* **399**, 308). Durch Einw. von Phenylhydrazin auf 1-Phenyl-2-[β-benzoyloxy-β-phenyl-vinyl]-benzimidazol(?) (W.). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 164°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol.

Semicarbazon $C_{22}H_{19}ON_5 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_5)}>C\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 202° (WOLFF, *A.* **399**, 308). Schwer löslich in Alkohol und Äther.

5. ***5(bezw. 6)-Methyl-2-benzoyl-benzimidazol*** $C_{15}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II.

I. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C\cdot CO\cdot C_6H_5$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}>C\cdot CO\cdot C_6H_5$

B. Bei der Oxydation von 5(bezw. 6)-Methyl-2-[α-oxy-benzyl]-benzimidazol mit Chromtrioxyd in Eisessig (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45**, 3494). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140—141°. Leicht löslich in warmem Benzol und kaltem Eisessig. Leicht löslich in warmer verdünnter Kalilauge; wird aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd unverändert gefällt.

6. ***2.3(CO)-Benzoylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin*** $C_{15}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[1.2.3.4-Tetrahydro-chinazolyl-(2)]-benzoesäure beim Erhitzen auf 100° oder bei der Destillation im Vakuum (GABRIEL, *B.* **45**, 721). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216° bis 218°. Unlöslich in Wasser sowie in Säuren und Alkalien. — Gibt beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure N-[2-Amino-benzyl]-phthalimidin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 292).

(Formel: $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N\cdot CO}{NH\cdot CH}>C_6H_4$)

3. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}ON_2$.

1. ***6-Oxo-3.4-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin, 3.4-Diphenyl-pyridazinon-(6)*** $C_{16}H_{14}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot HC\cdot C(C_6H_5):N}{H_2C - CO - NH}$. *B.* Aus Desylessigsäure und Hydrazinhydrat in Wasser auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 137). — Blättchen (aus Alkohol). F: 217—218°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton in der Wärme, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Ligroin und Äther. Unlöslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Kochen mit Brom in Eisessig 3.4-Diphenyl-pyridazon-(6) (S. 277). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

2. ***6-Oxo-3.5-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin, 3.5-Diphenyl-pyridazinon-(6)*** $C_{16}H_{14}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot C(C_6H_5):N}{C_6H_5\cdot HC - CO - NH}$. *B.* Beim Erwärmen von α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure mit Hydrazinhydrat in Wasser auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 134). — Schuppen, nadelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 154—165°[1]. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton, schwer in Äther und Ligroin. Unlöslich in Alkalilaugen. Beim Kochen mit Brom in Eisessig bildet sich 3.5-Diphenyl-pyridazon-(6) (S. 277). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe, die beim Erwärmen in Gelb übergeht.

---

[1]) So im Original.

3. *5(bezw. 3)-Oxo-4-benzhydryl-pyrazolin, 4-Benzhydryl-pyrazolon-(5 bezw. 3)* $C_{16}H_{14}ON_2$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot HC$—CH / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $(C_6H_5)_2CH\cdot C$=CH / $OC\cdot NH\cdot NH$.

1-Phenyl-4-benzhydryl-pyrazolon-(5) $C_{22}H_{18}ON_2$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot HC$—CH / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von β.β-Diphenyl-α-oxal-propionsäure-monoäthylester-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 95) auf 190—200° (WISLICENUS, EBLE, *B.* **50**, 260). — Krystalle (aus Eisessig, Alkohol oder Aceton). F: 220—221°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Wasser.

4. *p-Tolyl-p-toluyl-diazomethan* $C_{16}H_{14}ON_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4$ / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO$ > C < N / N s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 402.

4. **[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-keton, Cinchoninon** $C_{19}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 220*). *B.* Man versetzt eine siedende Lösung von N-Brom-cinchotoxin (S. 271) in Alkohol mit Natriumäthylat-Lösung und läßt erkalten (RABE, *B.* **44**, 2090). — Cinchoninon aus Cinchonin und Cinchonidin sind auch in optischer Hinsicht identisch (R., *A.* **373**, 93, 109). Die Mutarotation zeigt gegen Ende eine geringe Umkehr; Endwerte: $[\alpha]_D^{20}$: +76,1° (99%iger Alkohol; c = 3,3), +76,9° (99%iger Alkohol; c = 1,7); $[\alpha]_D^{14}$: +74,7° (Benzol; c = 3,3) (R., *A.* **373**, 110). — Gibt bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther C-Methyl-cinchonin (S. 136) (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 279012; *C.* **1914** II, 1135; *Frdl.* **12**, 752). — $C_{19}H_{20}ON_2$ + HCl. F: 252—253° (R., *A.* **373**, 113). Endwerte der Mutarotation: $[\alpha]_D^{14}$: +166,6° bis +167,8° (Chloroform; c = 1,7), +66,4° (Wasser; c = 1,7) (R., *A.* **373**, 114). Die Lösung in Chloroform wird nach einiger Zeit gelb und fluoresciert grün (R., *A.* **373**, 117).

$CH_2:CH\cdot HC$—CH—CH_2 | CH_2 | CH_2 | H_2C—N—CH·CO·C_9H_6N

11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_8ON_2$.

1. *3.4(CO)-Benzoylen-indazol, Pyrazolanthron* $C_{14}H_8ON_2$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Anthrachinonyl-(1)-hydrazin mit 1 Tl. Anilinhydrochlorid und überschüssigem Anilin auf 150° (MÖHLAU, *B.* **45**, 2239). Aus 1-Acetyl-3.4(CO)-benzoylen-indazol beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (M.). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 277—278° (M.). Die Lösung in Alkohol ist gelb und fluoresciert stark grün; löslich in kalter konzentrierter Salzsäure und in heißer verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe (M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert schwach grün; löst sich in verd. Alkalilaugen mit gelbroter Farbe (M.). — Gibt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in Alkohol Pyrazolanthrongelb (Formel II; Syst. No. 4150) (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 255641; *C.* **1913** I, 480; *Frdl.* **11**, 583).

I. (N—NH; O) II. (N—NH HN—N; O O)

1-Acetyl-3.4(CO)-benzoylen-indazol, N-Acetyl-pyrazolanthron $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Acetessigsäureäthylester-[anthrachinonyl-(1)-hydrazon] bei Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure bei 30° (MÖHLAU, *B.* **45**, 2238). Aus Pyrazolanthron beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (M., *B.* **45**, 2239). — Nadeln (aus Alkohol + Toluol). F: 213° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Toluol, Pyridin und Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

(N—N·CO·CH_3; O)

„8-Chlor-pyrazolanthron" $C_{14}H_7ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.8-Dichlor-anthrachinon beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Pyridin (MÖHLAU, *B.* **45**, 2247). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). Schmilzt oberhalb 360°. Ziemlich leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol, schwer in Xylol, sehr schwer in Alkohol. Die alkoh. Lösung fluoresciert grün. Löst sich in konz. Salzsäure mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. Die Lösungen in alkoholischen und wäßrigen Alkalilaugen sind gelbrot.

(Cl N—NH; O)

2. ***Lactam der 2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure, 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol*** $C_{14}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 222*). Gibt mit wäßr. Ammoniak 2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäureamid (LIEB, *M.* **39**, 883).

2. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}ON_2$.

1. ***5-Methyl-3.4(CO)-benzoylen-indazol, „4-Methyl-pyrazolanthron"*** $C_{15}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon mit Hydrazinhydrat (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 301554; *C.* **1918** I, 150; *Frdl.* **13**, 407). — Gelbe Nadeln. F: 288°. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol mit gelblicher Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichgelb und fluoresciert gelbgrün. — Reagiert bei der Alkalischmelze analog dem Pyrazolanthron.

2. ***2.3(CO)-Benzoylen-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_{15}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-phthalimid in heißem Eisessig mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (GABRIEL, *B.* **45**, 717). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 182° bis 183°. Löslich in heißer verdünnter Salzsäure. — Gibt beim Erwärmen mit Baryt-Lösung oder mit Kalilauge die Salze der 2-[3.4-Dihydro-chinazolyl-(2)]-benzoesäure. Wird in alkal. Lösung durch Kaliumferricyanid zu 2-[Chinazolyl-(2)]-benzoesäure oxydiert. Das Chlorostannat (s. u.) gibt beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure 2.3(CH_2)-Benzylen-3.4-dihydrochinazolin. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung 2-[1.2.3.4-Tetrahydro-chinazolyl-(2)]-benzoesäure. — $2C_{15}H_{10}ON_2 + 2HCl + SnCl_4$. Gelbe Krystalle.

3. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}ON_2$.

1. ***6-Oxo-3.4-diphenyl-dihydropyridazin, 3.4-Diphenyl-pyridazon-(6)*** bezw. ***6-Oxy-3.4-diphenyl-pyridazin*** $C_{16}H_{12}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot C \cdot C(C_6H_5):N$ / HC—CO—NH bezw. $C_6H_5 \cdot C \cdot C(C_6H_5):N$ / HC—$C(OH)$=N. *B.* Aus 3.4-Diphenyl-pyridazinon-(6) beim Kochen mit Brom in Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 138). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°—178°. Leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin. Löslich in heißer Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit Phosphoroxychlorid 6-Chlor-3.4-diphenyl-pyridazin.

2. ***6-Oxo-3.5-diphenyl-dihydropyridazin, 3.5-Diphenyl-pyridazon-(6)*** bezw. ***6-Oxy-3.5-diphenyl-pyridazin*** $C_{16}H_{12}ON_2$ = $HC \cdot C(C_6H_5):N$ / $C_6H_5 \cdot C$—CO—NH bezw. $HC \cdot C(C_6H_5):N$ / $C_6H_5 \cdot C$—$C(OH)$=N. *B.* Aus 3.5-Diphenyl-pyridazinon-(6) beim Kochen mit Brom in Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 134). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Aceton und siedendem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. Löslich in Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit Phosphoroxychlorid 6-Chlor-3.5-diphenyl-pyridazin.

3. ***5-Oxo-3-phenyl-4-benzal-Δ²-pyrazolin, 3-Phenyl-4-benzal-pyrazolon-(5)*** $C_{16}H_{12}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot CH:C$——$C \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot NH \cdot N$.

1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl-4-benzal-pyrazolon-(5) $C_{22}H_{15}ON_2Br$ = $C_6H_5 \cdot CH:C$——$C \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N$. *B.* Aus 1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) beim Erwärmen mit Benzaldehyd auf 120° (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1515). — Scharlachfarbene Krystalle. Schmilzt nicht bis 265°. Schwer löslich in Pyridin, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-4-benzal-pyrazolon-(5) $C_{23}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot CH:C$—————$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$ [1]). *B.* Aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) und Benzaldehyd beim Erhitzen im Rohr auf 170—180° (MICHAELIS, *A.* **373**, 195). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 241°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Löst sich in heißen Alkalilaugen.

4. ***4-Phenyl-3(bezw.5)-benzoyl-pyrazol*** $C_{16}H_{12}ON_2$ = $C_6H_5\cdot C$———$C\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $HC\cdot NH\cdot N$ bezw. $C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $HC:N\cdot NH$.

4-Phenyl-3(bezw.5)-[4-brom-benzoyl]-pyrazol $C_{16}H_{11}ON_2Br$ = $C_6H_5\cdot C$———$C\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ / $HC\cdot NH\cdot N$ bezw. $C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ / $HC:N\cdot NH$. *B.* Aus 4-Phenyl-5(bezw. 3)-[4-brom-benzoyl]-pyrazol-carbonsäure-3(bezw. 5) beim Erhitzen auf 245° (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1099). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

5. ***4-Oxo-2-styryl-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin, 2-Styryl-chinazolon-(4)*** bezw. ***4-Oxy-2-styryl-chinazolin*** $C_{16}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II bezw. III.

I. C_6H_4 (CO · NH; N : C·CH:CH·C_6H_5) II. C_6H_4 (CO · N; NH · C·CH:CH·C_6H_5) III. C_6H_4 (C(OH) : N; N : C·CH:CH·C_6H_5)

B. Aus 2-Methyl-chinazolon-(4) und Benzaldehyd beim Kochen oder beim Erhitzen mit wenig Wasser im Rohr auf 140° (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc.* **32**, 1657). — Nadeln (aus Alkohol). F: 252—253° (korr.); ziemlich schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, sehr schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff (Bo., BEAL, A.). — Gibt beim Behandeln mit Brom in Chloroform oder Eisessig x-Brom-2-styryl-chinazolon-(4) (Bo., BEAL, A.). — $C_{16}H_{12}ON_2 + HCl$. Gelbliche Nadeln. F: ca. 310° (Zers.) (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 520).

3-Methyl-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{17}H_{14}ON_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO—N\cdot CH_3\\N{=\!=}C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-chinazolon-(4) beim Kochen mit Benzaldehyd (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc* **32**, 1658). Aus 2-Styryl-chinazolon-(4) beim Kochen mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 521). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170° (korr.).

2-Styryl-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{17}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO———NH\\N(CH_3)(OH):C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2-Styryl-chinazolon-(4) beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 110° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 691). — Jodid $C_{17}H_{15}ON_2\cdot I$. Goldgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 230—235° (unkorr.). Löslich in Methanol und Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer oder unlöslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol. — Nitrat $C_{17}H_{15}ON_2\cdot NO_3$. Blaßgelbe Nadeln. F: 177° (korr.; Zers.).

3-Methyl-2-styryl-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{18}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO———N\cdot CH_3\\N(CH_3)(OH):C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. — Jodid $C_{18}H_{17}ON_2\cdot I$. *B.* Aus 3-Methyl-2-styryl-chinazolon-(4) beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 110° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 691). Citronengelbe Schuppen (aus Methanol). F: 214° (korr.; Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser.

3-Äthyl-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{18}H_{16}ON_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO—N\cdot C_2H_5\\N{=\!=}C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Äthyl-2-methyl-chinazolon-(4) und Benzaldehyd beim Erhitzen auf 150° (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 521). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (korr.).

---

[1]) Der Verbindung kann auch die nebenstehende Konstitutionsformel zukommen (vgl. MICHAELIS, *A.* **373**, 169, 196). C_6H_4 (CO·O·C{=\!=}C·CH(OH)·C_6H_5; N·N:C·C_6H_5)

2 - Styryl - chinazolon - (4) - hydroxyäthylat - (1) $C_{18}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}NH}_{N(C_2H_5)(OH):\dot{C}\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. — Jodid $C_{18}H_{17}ON_2\cdot I$. *B.* Aus 2-Styryl-chinazolon-(4) beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 140° (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 691). Orangegelbe Nadeln (aus Methanol). F: 217—218° (unkorr.). Löslich in Methanol, ziemlich schwer löslich in Aceton und Chloroform, sehr schwer in heißem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

3 - Äthyl - 2 - styryl - chinazolon - (4) - hydroxymethylat - (1) $C_{19}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}N\cdot C_2H_5}_{N(CH_3)(OH):\dot{C}\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. — Jodid $C_{19}H_{19}ON_2\cdot I$. Aus 3-Äthyl-2-styryl-chinazolon-(4) beim Erhitzen im Rohr mit Methyljodid auf 115° (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 692). Blaßgelbe Platten (aus Methanol). F: 207,5° (unkorr.; Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

3-Phenyl-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{22}H_{16}ON_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\text{—}N\cdot C_6H_5}_{N\text{==}\dot{C}\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 3-Phenyl-2-methyl-chinazolon-(4) und Benzaldehyd beim Erhitzen auf 180° (Bogert, Beal, *Am. Soc.* **34**, 521). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201° (korr.).

3-p-Tolyl-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{23}H_{18}ON_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\text{—}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{N\text{==}\dot{C}\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 3-p-Tolyl-2-methyl-chinazolon-(4) und Benzaldehyd beim Erhitzen auf 180° (Bogert, Beal, *Am. Soc.* **34**, 522). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (korr.).

3 - p - Tolyl - 2 - styryl - chinazolon - (4) - hydroxymethylat - (1) $C_{24}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{N(CH_3)(OH):\dot{C}\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. — Jodid $C_{24}H_{21}ON_2\cdot I$. *B.* Aus 3-p-Tolyl-2-styryl-chinazolon-(4) beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 140° (Bogert, Geiger, *Am. Soc.* **34**, 692). Goldgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 219,5° (unkorr.; Zers.). Löslich in Methanol und Alkohol, schwer löslich in Wasser, sehr schwer oder unlöslich in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol.

3-Benzyl-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{23}H_{18}ON_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_5}_{N=\dot{C}\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 3-Benzyl-2-methyl-chinazolon-(4) beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 190° (Bogert, Beal, *Am. Soc.* **34**, 522). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (korr.).

3-α-Naphthyl-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{26}H_{18}ON_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_{10}H_7}_{N=\dot{C}\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 3-α-Naphthyl-2-methyl-chinazolon-(4) und Benzaldehyd beim Erhitzen auf 160° (Bogert, Beal, *Am. Soc.* **34**, 522). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 187° (unkorr.).

3-β-Naphthyl-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{26}H_{18}ON_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_{10}H_7}_{N=\dot{C}\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 3-β-Naphthyl-2-methyl-chinazolon-(4) und Benzaldehyd beim Erhitzen auf 160° (Bogert, Beal, *Am. Soc.* **34**, 522). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 240° (unkorr.).

3 - [4 - Methoxy - phenyl] - 2 - styryl - chinazolon - (4) $C_{23}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}_{N=\dot{C}\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 3-[4-Methoxy-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) und Benzaldehyd beim Erhitzen auf 180° (Bogert, Beal, *Am. Soc.* **34**, 522). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 223° (korr.).

3 - [4 - Äthoxy - phenyl] - 2 - styryl - chinazolon - (4) $C_{24}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5}_{N=\dot{C}\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 3-[4-Äthoxy-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4) und Benzaldehyd beim Erhitzen auf 160° (Bogert, Beal, *Am. Soc.* **34**, 522). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 204° (korr.).

3-Amino-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{13}ON_3$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot NH_2}_{N=\dot{C}\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 3-Benzalamino-2-styryl-chinazolon-(4) durch Kochen mit 10%iger Salzsäure (Bogert, Beal, Amend, *Am. Soc.* **32**, 1660). — Platten oder Nadeln (aus Alkohol). F: 164° (korr.).

3-Anilino-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{22}H_{17}ON_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO\cdot N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ N{=}\overset{|}{C}\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix} \right.$. *B.* Aus 3-Anilino-2-methyl-chinazolon-(4) und Benzaldehyd beim Erhitzen auf 180° (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 522). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 217° (unkorr.).

3-Benzalamino-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{23}H_{17}ON_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO\cdot N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5 \\ N{=}\overset{|}{C}\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix} \right.$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-2-methyl-chinazolon-(4), 3-Benzalamino-2-methyl-chinazolon-(4) oder 3-Amino-2-styryl-chinazolon-(4) mit Benzaldehyd (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc.* **32**, 1659). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. — $C_{23}H_{17}ON_3 + HCl$. Gelb. Schmilzt nicht unter 300°.

3-Salicylalamino-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{23}H_{17}O_2N_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO\cdot N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH \\ N{=}\overset{|}{C}\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix} \right.$. *B.* Aus 3-Salicylalamino-2-methyl-chinazolon-(4) beim Kochen mit Benzaldehyd (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc.* **32**, 1661). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233° (korr.).

3-Acetamino-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{18}H_{15}O_2N_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO\cdot N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \\ N{=}\overset{|}{C}\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix} \right.$. *B.* Aus 3-Amino-2-styryl-chinazolon-(4) und Essigsäureanhydrid oder aus 3-Acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) und Benzaldehyd (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 523). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 259° (unkorr.).

3-Benzamino-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{23}H_{17}O_2N_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO{-}N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ N{=}\overset{|}{C}\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix} \right.$. *B.* Aus 3-Amino-2-styryl-chinazolon-(4) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc.* **32**, 1660). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (korr.).

x-Brom-[2-styryl-chinazolon-(4)] $C_{16}H_{11}ON_2Br$. *B.* Aus 2-Styryl-chinazolon-(4) beim Behandeln mit Brom in Eisessig in der Kälte (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 521). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich langsam bei ca. 345°.

x.x-Dibrom-[2-styryl-chinazolon-(4)] $C_{16}H_{10}ON_2Br_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Styryl-chinazolon-(4) mit Brom in Eisessig (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 521). — Amorphe Masse (aus Alkohol). Färbt sich bei 200° dunkel, ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

6-Nitro-2-styryl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Nitrieren von 2-Styryl-chinazolon-(4) mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 520). Durch Kondensation von Benzaldehyd mit 6-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4) (Bo., BEAL). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 323° bis 325° (unkorr.).

$$O_2N\cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} CO{-}NH \\ N{=}\overset{|}{C}\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix} \right.$$

2-[2-Nitro-styryl]-chinazolon-(4) $C_{16}H_{11}O_3N_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO\cdot NH \\ N{=}\overset{|}{C}\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix} \right.$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und 2-Methyl-chinazolon-(4) beim Erhitzen auf 180° (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 520). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 300° (unkorr.).

2-[4-Nitro-styryl]-chinazolon-(4) $C_{16}H_{11}O_3N_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO\cdot NH \\ N{=}\overset{|}{C}\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix} \right.$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 2-Methyl-chinazolon-(4) (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 520). — Hellgelbe Nadeln. F: 350° (unkorr.).

6-Nitro-2-[4-nitro-styryl]-chinazolon-(4) $C_{16}H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Styryl-chinazolon-(4) mit Salpeterschwefelsäure (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 520). Aus 6-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4) und 4-Nitro-benzaldehyd beim Erhitzen auf 200° (Bo., BEAL). — Orangegelbe Masse. F: 335° (unkorr.). Sehr schwer löslich in heißem Eisessig.

$$O_2N\cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} CO{-}NH \\ N{=}\overset{|}{C}\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix} \right.$$

4. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}ON_2$.

1. ***5-Oxo-3-methyl-4-diphenylmethylen-Δ²-pyrazolin, 3-Methyl-4-diphenylmethylen-pyrazolon-(5)*** $C_{17}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} (C_6H_5)_2C{:}C{-}{-}{-}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$.

1-Phenyl-3-methyl-4-diphenylmethylen-pyrazolon-(5) $C_{23}H_{18}ON_2 = \begin{matrix} (C_6H_5)_2C{:}\,C{-}{-}{-}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ (vgl. S. 228). *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und

Benzophenon beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 150° (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **84**, 538). — Dunkelorangerote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 133°[1]). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2. ***3(bezw. 5)-Phenyl-5(bezw. 3)-phenacyl-pyrazol*** $C_{17}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot \overset{|}{C}\cdot NH\cdot N$ (Ring: HC——C·C_6H_5) bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C:N\cdot NH$ (Ring: HC═C·C_6H_5).

1.3-Diphenyl-5-phenacyl-pyrazol $C_{23}H_{18}ON_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ (Ring: HC——C·C_6H_5). *B.* Beim Erwärmen von 3-Phenyl-5-phenacyl-isoxazol mit Phenylhydrazin-hydrochlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (SCHÖTTLE, Ж. **47**, 669; *C.* **1916** I, 929). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169°. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und heißem Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin.

3. ***5(bezw. 4)-Oxo-2-benzyl-4(bezw. 5)-benzal-Δ²-imidazolin, 2-Benzyl-4(bezw. 5)-benzal-imidazolon-(5 bezw. 4)*** $C_{17}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot CH:C$——N / OC—NH >$C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C\cdot NH$ / OC——N >$C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Benzyl-imidazolon-(4) vom Schmelzpunkt 143° beim Schütteln mit Benzaldehyd in sehr verd. Natronlauge (FINGER, ZEH, *J. pr.* [2] **82**, 56). — Grünliche Nadeln (aus Alkohol). F: 177,5°.

4. ***4-Oxo-1-cinnamyl-3.4-dihydro-phthalazin, 1-Cinnamyl-phthalazon-(4)*** bezw. ***4-Oxy-1-cinnamyl-phthalazin*** $C_{17}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II.

I. C_6H_4<CO·NH / C(:N)> mit $CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ II. (OH, N, N; $CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$)

B. Aus 3-Cinnamal-phthalid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 213) oder aus γ-Phenyl-α-phthalidyliden-vinylessigsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 506) beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Essigsäure auf dem Wasserbad (BORSCHE, HEIMBÜRGER, *B.* **48**, 970). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201°.

5. ***[3.4-Dihydro-chinolin]-[3.4-dihydro-carbostyril]-spiran-(3.3')*** $C_{17}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus Bis-[2-chlor-3.4-dihydro-chinolin]-spiran-(3.3') beim

I. (C_6H_4)<CH_2 / NH·CO> C <CH_2 / CH:N> (C_6H_4) II. (C_6H_4)<CH_2 / N:C(OH)> C <CH_2 / CH:N> (C_6H_4)

Behandeln mit rauchender Jodwasserstoffsäure (RADULESCU, *B.* **44**, 1025). — Grüngelbe Krystalle.

5. **1.3-Bis-[α-pyridyl-methylen]-cyclohexanon-(2)** $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Pyridinaldehyd und Cyclohexanon in verd. Natronlauge (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 113). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester und Essigsäure, unlöslich in Wasser. Löst sich leicht in Salzsäure.

(C_5H_4N)·CH:C<(H_2C·CH_2·CH_2) / CO>C:CH·(C_5H_4N)

12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}ON_2$.

1. **3'-Oxo-[indeno-1'.2':2.3-chinoxalin], 2.3-Benzoylen-chinoxalin** $C_{15}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel *(vgl. S. 229)*. *B.* Aus Triketohydrindenhydrat und o-Phenylendiamin in heißer verdünnter Essigsäure (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 1449). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 218° bis 219° (R.), 219—220° (TEETERS, SHRINER, *Am. Soc.* **55** [1933], 3028). Schwer löslich in kaltem Alkohol (R.).

[1]) Vgl. dagegen die abweichende Angabe des *Hptw.*



2. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}ON_2$.

1. ***3-Oxo-2-[indolyl-(2)]-indolenin*** $C_{16}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

3-Oximino-2-[indolyl-(2)]-indolenin $C_{16}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diindolyl-(2.2′) durch Einw. von Natriumnitrit in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure (MADELUNG, *A.* **405**, 69). — Blutrote Krystalle (aus Alkohol). F: 253° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Lösungen in heißem Eisessig, Alkohol, Essigester und Aceton sind gelbrot. Löst sich in Natronlauge mit orangeroter Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung auf dem Wasserbad 3-Amino-diindolyl-(2.2′) (M., *A.* **405**, 75). Liefert beim Erwärmen mit Zinn in alkoh. Salzsäure 3.3′-Imino-diindolyl-(2.2′) (M., *A.* **405**, 78). — $C_{16}H_{11}ON_3 + HCl$. Dunkelviolette Nadeln (aus verd. Alkohol + wenig Salzsäure). Spaltet beim Aufbewahren über Natronkalk oder beim Erwärmen Chlorwasserstoff ab (M., *A.* **405**, 70).

2. ***3-Oxo-2-[indoleninyliden-(3)]-indolin, 2-[Indoleninyliden-(3)]-indoxyl, Indoxylrot*** $C_{16}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel.[1] *B.* Aus Indoxyl durch Erhitzen in Alkalilauge und nachfolgende Oxydation mit Luft (BASF, D. R. P. 255691; *C.* **1913** I, 481; *Frdl.* **11**, 314; REINKING, *C.* **1912** II, 928; vgl. a. SCHMITZ-DUMONT, HAMANN, GELLER, *A.* **504** [1933], 16). — Dunkelrote Nadeln. F: 212° (Zers.); unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; löst sich in heißer verdünnter Natronlauge mit blaugrüner, in verd. Säuren mit roter Farbe (BASF, D. R. P. 255691). — Liefert beim Chlorieren und Bromieren rote Farbstoffe (BASF, D. R. P. 252387; *C.* **1912** II, 1709; *Frdl.* **11**, 318). Färbt Wolle aus der Küpe rotviolett (BASF, D. R. P. 255691). Gibt beim Behandeln mit starker Alkalilauge eine Säure, die beim Kochen mit Alkalicarbonat-Lösung in β-Indol-aldehyd und Anthranilsäure zerfällt (BASF, D. R. P. 255691). — Verwendung der Bisulfit-verbindung im Zeugdruck: BASF, D. R. P. 254364; *C.* **1913** I, 133; *Frdl.* **11**, 316.

3. 4-Oxo-2-[δ-phenyl-α.γ-butadienyl]-3.4(bezw.1.4)-dihydro-chinazolin, 2-[δ-Phenyl-α.γ-butadienyl]-chinazolon-(4) bezw. 4-Oxy-2-[δ-phenyl-α.γ-butadienyl]-chinazolin

$C_{18}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Aus 2-Methyl-chinazolon-(4) beim Erhitzen mit Zimtaldehyd auf 190° (BOGERT, BEAL, *Am. Soc.* **34**, 522). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 257° bis 258° (unkorr.).

2-[δ-Phenyl-α.γ-butadienyl]-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{19}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}NH}_{N(CH_3)(OH):C\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. — Jodid $C_{19}H_{17}ON_2 \cdot I$. *B.* Aus 2-[δ-Phenyl-α.γ-butadienyl]-chinazolon-(4) beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 120° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 692). Lachsfarbene Krystalle (aus Methanol). F: 232,5° (korr.; Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in verd. Alkohol.

4. δ-Oxo-β.β-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-pentan

$C_{23}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-indol beim Kochen mit Acetylaceton in Eisessig (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 631). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht.

Oxim $C_{23}H_{25}ON_3 = [NC_8H_5(CH_3)]_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 162° (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 632). Leicht löslich in heißem Alkohol.

Semicarbazon $C_{24}H_{27}ON_5 = [NC_8H_5(CH_3)]_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Nadeln. F: 235° (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 632). Schwer löslich in Alkohol.

[1]) Wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von SCHMITZ-DUMONT, HAMANN, GELLER, *A.* **504**, 4, 6 als 3-Oxo-2-[indolyl-(3)]-indolenin, s. nebenstehende Formel, angesehen.

13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}ON_2$.

1. 2-Oxo-3-chinaldyliden-indolin, 3-Chinaldyliden-oxindol $C_{18}H_{12}ON_2$, Formel I, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und Chinaldin beim Erhitzen auf 160° bis 170° (KOHN, KLEIN, *M.* **33**, 936). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (unkorr.).

I. II.

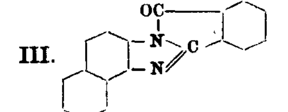
5-Brom-3-chinaldyliden-oxindol $C_{18}H_{11}ON_2Br$, Formel II, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 5-Brom-isatin und Chinaldin beim Erhitzen auf 160—170° (KOHN, KLEIN, *M.* **33**, 937). — Gleicht der vorangehenden Verbindung. Zersetzt sich bei 265—267° (unkorr.).

2. „Isophenylmethylacetylcyclopentenphenazin" $C_{20}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-5-phenyl-2-acetyl-cyclopenten-(5)-dion-(3.4) und o-Phenylendiamin beim Erwärmen in Alkohol oder Eisessig (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 1439, 1444). — Purpurfarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 250°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in siedendem Eisessig. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure mit purpurroter Farbe.

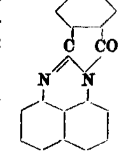
14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}ON_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}ON_2$.

1. ***Lactam der 2-[Naphtho-1'.2':4.5-imidazyl-(2)]-benzoesäure, 1(CO).2-Benzoylen-[naphtho-1'.2' (oder 2'.1'):4.5-imidazol]*** $C_{18}H_{10}ON_2$, Formel III oder IV. *B.* Aus 2-[Naphtho-1'.2':4.5-imidazyl-(2)]-benzoesäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (LIEB, *M.* **39**, 880, 894). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Unlöslich in Ammoniak und kalter Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit Alkalilauge das Ausgangsmaterial zurück.



2. ***Lactam der 2-[Perimidyl-(2)]-benzoesäure, 1(CO).2-Benzoylen-perimidin, Phthaloperinon-(10)*** $C_{18}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 232*). Anwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 263903; *C.* **1913** II, 1185; *Frdl.* **11**, 496.



x-Nitro-phthaloperinon-(10) $C_{18}H_9O_3N_3$. Anwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 253239; *C.* **1912** II, 1887; *Frdl.* **11**, 495.

x.x-Dinitro-phthaloperinon-(10) $C_{18}H_8O_5N_4$ (*S. 233*). Anwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 253239; *C.* **1912** II, 1887; *Frdl.* **11**, 495.

2. [Chinolyl-(2)]-[isochinolyl-(1)]-keton $C_{19}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Isochinolinrot mit Kaliumdichromat in siedender, verdünnter Schwefelsäure (VONGERICHTEN, KRANTZ, *B.* **43**, 129; V., HOMAN, *B.* **45**, 3450). — Krystalle (aus Methanol). F: 125—126° (V., H.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; löst sich leicht in konz. Säure mit gelber Farbe; die Lösung entfärbt sich beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung der Base (V., K.). — Gibt mit Phosphorpentachlorid in Chloroform einen intensiv gelben, krystallinischen Niederschlag (V., K.). Wird beim Erhitzen mit konz. Kalilauge in Isochinolin und Chinaldinsäure gespalten (V., K.).

Oxim $C_{19}H_{13}ON_3 = NC_9H_6 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_9H_6N$. *B.* Aus [Chinolyl-(2)]-[isochinolyl-(1)]-keton beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid und wenig Natriumcarbonat in Alkohol (VONGERICHTEN, KRANTZ, *B.* **43**, 130). — Blättchen (aus Alkohol). F: 245°.

Monohydroxymethylat $C_{20}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{20}H_{15}ON_2\cdot I$. *B.* Aus [Chinolyl-(2)]-[isochinolyl-(1)]-keton beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (VONGERICHTEN, HOMAN, *B.* **45**, 3450). Tiefgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 120°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Natronlauge eine in Benzol mit gelber Farbe lösliche Fällung. Die wäßr. Lösung gibt mit Ammoniak eine Trübung, die von Gelb über Grün und Braun nach Rot umschlägt und sich zuletzt aufhellt. Beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser erhält man eine stark alkalische Lösung. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung Chinaldinsäure und 2-Methyl-isochinolon-(1).

Monohydroxyäthylat $C_{21}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{21}H_{17}ON_2\cdot I$. *B.* Aus [Chinolyl-(2)]-[isochinolyl-(1)]-keton beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (VONGERICHTEN, HOMAN, *B.* **45**, 3451). Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei ca. 160°.

3. **3.4(oder 3.5)-Diphenyl-5-benzoyl-Δ^2-pyrazolin** $C_{22}H_{18}ON_2$ = $C_6H_5\cdot HC$——$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N$ oder H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $(C_6H_5\cdot CO)(C_6H_5)C\cdot NH\cdot N$.

1.3.4 (oder 1.3.5)-Triphenyl-5-benzoyl-Δ^2-pyrazolin $C_{28}H_{22}ON_2$ = $C_6H_5\cdot HC$——$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot CO\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ oder H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $(C_6H_5\cdot CO)(C_6H_5)C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ *(S. 235)*. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol α.β-Dibenzoyl-styrol und 2 Mol Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO, *G.* **44** II, 91). — F: 173—174°. — Ist gegen Säuren beständig.

15. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}ON_2$.

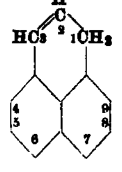
1. **1′-Oxo-[perinaphthindeno-2′.3′:2.3-chinoxalin]**[1]**, 2.3(CO)-[Naphthoylen-(1.8)]-chinoxalin** $C_{19}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Perinaphthindantrion-(1.2.3) und o-Phenylendiamin in heißem Alkohol in Gegenwart von etwas Eisessig (ERRERA, *G.* **43** I, 587). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 255—256°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig.

Phenylhydrazon $C_{25}H_{16}N_4 = N_2C_{19}H_{10}:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.3(CO)-[Naphthoylen-(1.8)]-chinoxalin beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig (ERRERA, *G.* **43** I, 587). — Violette Schuppen (aus Benzol). F: 299° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Eisessig.

7′-Nitro-1′-oxo-[perinaphthindeno-2′.3′:2.3-chinoxalin] $C_{19}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-perinaphthindantrion-(1.2.3) und o-Phenylendiamin in heißem Alkohol (CALDERARO, *G.* **46** I, 266). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 263—265°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, leicht löslich in Xylol und Eisessig.

8′-Nitro-1′-oxo-[perinaphthindeno-2′.3′:2.3-chinoxalin] $C_{19}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-perinaphthindantrion-(1.2.3)-hydrat (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 479) und o-Phenylendiamin in heißem Alkohol bei Gegenwart von etwas Eisessig (CALDERARO, *G.* **45** II, 138). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 276—277°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, leicht löslich in Eisessig.

[1]) Die vom Namen Perinaphthinden abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert.



2. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{12}ON_2$.

1. *3-[3-Oxo-indolinyliden-(2)]-carbazolenin* $C_{20}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isatinchlorid und Carbazol (BASF, D. R. P. 252387, 254363; *C.* **1912** II, 1709; **1913** I, 132; *Frdl.* **11**, 315, 317). — Bordeauxrot. — Verbindung mit $NaHSO_3$. Gelbe Krystalle. Gibt beim Bromieren einen violettroten Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 252387). Verwendung im Zeugdruck: BASF, D. R. P. 254363.

2. *10-Oxo-6.7-äthylen-phthaloperin, 6.7-Äthylen-phthaloperinon-(10), „Phthalo-aceperinon"* $C_{20}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.6-Diamino-acenaphthen und Phthalsäureanhydrid beim Erhitzen auf ca. 200° (SACHS, MOSEBACH, *B.* **44**, 2861). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 290°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Pyridin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe.

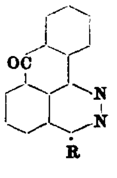
3. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{14}ON_2$.

1. *2-Phenyl-3-benzoyl-chinoxalin* $C_{21}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diphenyltriketon und o-Phenylendiamin in Alkohol in Gegenwart von etwas Eisessig (GASTALDI, CHERCHI, *G.* **43** I, 300). Aus β-Brom-β-acetoxy-α.γ-dioxo-α.γ-diphenyl-propan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 479) und o-Phenylendiamin in Alkohol + Chloroform (G., CH., *G.* **43** I, 302). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 153°. Unlöslich in kaltem Äther, Petroläther, Ligroin, Chloroform und Alkohol, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol und Ligroin.

2. *4-Oxo-1-[fluorenyl-(9)]-3.4-dihydro-phthalazin, 1-[Fluorenyl-(9)]-phthalazon-(4)* bezw. *4-Oxy-1-[fluorenyl-(9)]-phthalazin* $C_{21}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 2-[Fluoren-carboyl-(9)]-benzoesäure-hydrazid durch Erhitzen auf 220° (WISLICENUS, NEBER, *A.* **418**, 292). — Blättchen (aus Alkohol). F: 275—277°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

16. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}ON_2$.

1-Phenyl-4.5(CO)-benzoylen-phthalazin $C_{21}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel ($R = C_6H_5$).



1-[4-Chlor-phenyl]-4.5(CO)-benzoylen-phthalazin $C_{21}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel ($R = C_6H_4Cl$). *B.* Aus 1-[4-Chlor-benzoyl]-anthrachinon beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Toluol (SCHAARSCHMIDT, *B.* **48**, 836). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren grün. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

17. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}ON_2$.

γ-Oxo-α-phenyl-ε.ε-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-α-hexylen $C_{30}H_{28}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus δ-Oxo-β.β-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-pentan und Benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 632). — Orangerote Tafeln (aus Alkohol). F: 207°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Pyridin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Rosa übergeht.

18. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}ON_2$.

1. **4-Oxo-3.3.5.5-tetraphenyl-Δ^1-pyrazolin (?)** $C_{27}H_{20}ON_2$ = $\begin{matrix}OC—C(C_6H_5)_2\\ (C_6H_5)_2C\cdot N:N\end{matrix}$ (?). *B.* Aus Diphenyldiazomethan und Diphenylketen in absol. Äther in Kohlensäureatmosphäre (STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, *B.* **49**, 1939). — Tiefgelbe Krystalle (aus Äther oder Benzol). F: 136°. — Verpufft beim Erhitzen unter Bildung eines braunen Harzes, das im Dunkeln rötlichgelb leuchtet.

2. **ε-Oxo-α-phenyl-$\eta.\eta$-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-$\alpha.\gamma$-octadien** $C_{32}H_{30}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus δ-Oxo-$\beta.\beta$-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-pentan und Zimtaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Natronlauge (SCHOLTZ, *Ar.* **253**, 633). — Orangerote Blättchen. F: 189°. Schwer löslich in Alkohol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

$C_6H_4\langle_{NH}\rangle C\cdot CH_3$ —C·$C(CH_3)(CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot$C— $CH_3\cdot C\langle_{NH}\rangle C_6H_4$

19. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}ON_2$.

4-Oxo-5.5-diphenyl-3.3-diphenylen-Δ^1-pyrazolin (?) oder **5-Oxo-4.4-diphenyl-3.3-diphenylen-Δ^1-pyrazolin (?)** $C_{27}H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix}OC—C\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\\ (C_6H_5)_2C\cdot N:N\end{matrix}$ (?) oder $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C—C\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\\ OC\cdot N:N\end{matrix}$ (?). *B.* Aus Diphenylendiazomethan und Diphenylketen in Benzol beim Erwärmen auf dem Wasserbad in einer Kohlensäureatmosphäre (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1959). — Gelbe Tafeln (aus Essigester). F: ca. 162° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 260° nur Stickstoff ab.

B. Dioxo-Verbindungen.

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_2H_2O_2N_2$.

1. ***N.N'-Oxalyl-hydrazin, Hydrazioxalyl*** $C_2H_2O_2N_2$ = $\begin{matrix}OC\cdot NH\\ OC\cdot NH\end{matrix}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. II, S. 243.

2. ***N.N'-Carbonyl-harnstoff*** $C_2H_2O_2N_2$ = $HN\langle{CO \atop CO}\rangle NH$.

N.N'-Thiocarbonyl-thioharnstoff $C_2H_2N_2S_2$ = $HN\langle{CS \atop CS}\rangle NH$. Diese Konstitution wird von JOHNSON, HILL, BAILEY (*Am. Soc.* **37**, 2415) der „Isodithiocyansäure" (Ergw. Bd. III/IV, S. 86) zugeschrieben.

2. Dioxo-Verbindungen $C_3H_4O_2N_2$.

1. ***3.5-Dioxo-pyrazolidin, N.N'-Malonyl-hydrazin*** $C_3H_4O_2N_2$ = $\begin{matrix}H_2C—CO\\ OC\cdot NH\cdot NH\end{matrix}$.

1-Phenyl-3.5-dioxo-pyrazolidin, $\alpha.\beta$-Malonyl-phenyl-hydrazin bezw. **1-Phenyl-3-oxy-pyrazolon-(5)** $C_9H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix}H_2C—CO\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}H_2C—C\cdot OH\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 241)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung und in Natriumäthylat-Lösung: ROSANOW, Ж. **48**, 1237; *C.* **1923** III, 1080.

2-Methyl-1-phenyl-3.5-bis-phenylimino-pyrazolidin bezw. **2-Methyl-1-phenyl-5-anilino-pyrazolon-(3)-anil** $C_{22}H_{20}N_4 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C{:}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{———}C{:}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen von 2-Methyl-1-phenyl-3.5-dichlor-pyrazoliumjodid mit 2,5 Mol Anilin auf dem Wasserbad (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* **46**, 3611). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 190°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_{22}H_{20}N_4 + HCl$. Blättchen. F: 145°. — $C_{22}H_{20}N_4 + HI$. Nadeln (aus Wasser). F: ca. 112°.

2. ***2.4-Dioxo-imidazolidin, Lactam der Ureidoessigsäure, Hydantoin*** $C_3H_4O_2N_2 = \begin{array}{l} OC\cdot NH \\ H_2C\cdot NH \end{array}\!\!>CO$ *(S. 242)*. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Oxalyldiureid (Ergw. Bd. III/IV, S. 30) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 130—140° (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1415). Beim Erhitzen der Additionsverbindung von Dioxyweinsäure und Harnstoff auf 100° (FENTON, WILKS, *Soc.* **101**, 1582). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf N.N'-Äthylen-guanidin-carbonat (S. 184) (PIERRON, *A. ch.* [9] **11**, 364). Aus 1-Benzoyl-2-thio-hydantoin durch Erwärmen mit einer wäßr. Lösung von Chloressigsäure (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **35**, 1605). Aus Harnsäureglykol (Syst. No. 4172) bei der Einw. von 60%iger Jodwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur (BILTZ, HEYN, *B.* **45**, 1679). — F: 220—221° (korr.) (B., H.). — Wird beim Erhitzen mit Silbercarbonat, Silberacetat oder Bleiacetat in ammoniakalischer Lösung auf 100° unter Abscheidung der Metalle in Harnstoff und Oxalsäure zerlegt (SCHMIDT, *Ar.* **256**, 310; **258**, 244, 246). Hydantoin gibt beim Erhitzen mit Aldehyden bei Gegenwart von Natriumacetat und Eisessig Kondensationsprodukte der Formel $\begin{array}{l} OC\cdot NH \\ R\cdot CH{:}C\cdot NH \end{array}\!\!>CO$ (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 369); bei der Kondensation mit Benzaldehyd wurde neben dem bei 220° schmelzenden 5-Benzal-hydantoin in sehr geringer Menge ein stereoisomeres, bei 246° schmelzendes 5-Benzal-hydantoin erhalten (JOHNSON, BATES, *Am. Soc.* **37**, 383). — Hydantoin wird durch den tierischen Organismus unverändert ausgeschieden (LEWIS, *J. biol. Chem.* **13**, 350). — Gibt mit Xanthydrol in Eisessig-Lösung Krystalle, deren gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure stark grün fluoresciert (SCHMIDT, *Ar.* **255**, 346).

Funktionelle Derivate des Hydantoins.

1. Derivate, die nur durch Veränderung der Oxogruppen entstanden sind.

4-Oxo-2-imino-imidazolidin, Lactam der Guanidino-essigsäure, Hydantoin-imid-(2), Glykocyamidin $C_3H_5ON_3 = \begin{array}{l} OC\cdot NH \\ H_2C\cdot NH \end{array}\!\!>C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen *(S. 244)*. *B.* Aus Glycinäthylester und Guanidin (TRAUBE, ASCHER, *B.* **46**, 2083). Durch Erhitzen von Glykocyamin (Ergw. Bd. III/IV, S. 477) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SCHMIDT, *Ar.* **251**, 558; *C.* **1912** II, 247). Bei der Reduktion von 2-Benzolazo-imidazol (S. 230) mit Zinkstaub und Essigsäure, neben anderen Produkten (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 241). — Färbt sich von 220° ab dunkel (SCH.; F., P.). — Liefert bei der Behandlung mit Quecksilberoxyd in wäßr. oder schneller in ammoniakalischer Lösung Guanidin und Oxalsäure (SCHMIDT, *Ar.* **256**, 309; **258**, 237). — Wird durch Phosphorwolframsäure gefällt (SUIDA, *H.* **68**, 388). — $C_3H_5ON_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 211—213° (korr.) (F., P.), 208—210° (SCH., *Ar.* **251**, 559; *C.* **1912** II, 247). — $AgC_3H_4ON_3 + H_2O$. Krystalliner Niederschlag (SCH., *Ar.* **251**, 560). — $2C_3H_5ON_3 + AgNO_3$. Nadeln (SCH., *Ar.* **251**, 560). — $C_3H_5ON_3 + AgNO_3$. Krystalle (SCH., *Ar.* **251**, 561). — $C_3H_5ON_3 + AuCl_3$. F: 157—158° (korr.) (F., P.). — $C_3H_5ON_3 + HCl + AuCl_3$. Tafeln. F: 158° (SCH., *Ar.* **251**, 561). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_3H_5ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Säulen oder Tafeln. Schmilzt in wasserfreiem Zustande nicht unterhalb 300° (SCH., *Ar.* **251**, 561; F., P.). — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 215—216° (korr.) (F., P.).

4-Oxo-2-methylimino-imidazolidin, Hydantoin-methylimid-(2), N[3]-Methyl-glykocyamidin $C_4H_7ON_3 = \begin{array}{l} OC\cdot NH \\ H_2C\cdot NH \end{array}\!\!>C{:}N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Benzoyl-hydantoin-methylimid-(2) durch Behandeln mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure auf dem Wasserbad (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **37**, 2424). Beim Erhitzen von 2-Methylmercapto-imidazolon-(5) mit Methylamin auf 100° (J., N., *Am. Soc.* **37**, 2425). — Wurde nicht rein erhalten. — Geht bei der Einw. von Kalilauge in 3-Methyl-glykocyamidin über. Kondensiert sich mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumacetat und Eisessig zu 5-Benzal-hydantoin-methylimid-(2).

4-Oxo-2-benzimino-imidazolidin, Hydantoin-benzimid-(2), N²-Benzoyl-glykocyamidin $C_{10}H_9O_2N_3 = \begin{matrix}OC\cdot NH\\ H_2C\cdot NH\end{matrix}>C{:}N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf N-Carbäthoxymethyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester-benzimid (Ergw. Bd. IX, S. 107) in wäßrig-alkoholischer Lösung (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **37**, 2422). — Nadeln. Zersetzt sich bei 230°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. Derivate des Hydantoins, entstanden durch Veränderung der NH-Gruppen bezw. dieser und der Oxogruppen.

a) N-Derivate des Hydantoins, entstanden durch Kuppelung mit Monooxy-Verbindungen.

1-Methyl-2.4-dioxo-imidazolidin, 1-Methyl-hydantoin $C_4H_6O_2N_2 = \begin{matrix}OC\text{---}NH\\ H_2C\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$ *(S. 244)*. *B.* Aus Methyl-ureidoessigsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 478) durch Kochen mit 5n-Salzsäure (BAUMANN, *J. biol. Chem.* **21**, 565). Aus Kreatinin bei längerer Einw. von verd. Soda-Lösung (ELLINGER, MATSUOKA, *H.* **89**, 451) sowie bei der Einw. von Fäulnisbakterien (ACKERMANN, *Z. Biol.* **62**, 208). Beim Erwärmen von 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-äthoxalylamid mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 80° (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 80). Durch Einw. von siedender konzentrierter Salzsäure auf 3.7-Dimethyl-4-oxy-4.5-dihydro-harnsäure (Syst. No. 4172) (BI., D., *A.* **406**, 58). Aus 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol (Syst. No. 4172) beim Erwärmen mit 60%iger Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (BI., HEYN, *B.* **45**, 1667). — Blättchen (aus Alkohol). F: 159—160° (korr.) (BI., H.; BI., D.). Kp: 323—324° (korr.) (BI., D.). — Geht bei der Einw. von Nitroprussidnatrium in alkal. Lösung in 1-Methyl-2.4-dioxo-5-oximino-imidazolidin über (SCHMIDT, *Ar.* **250**, 342). — Gibt mit Pikrinsäure und Natronlauge eine rote Färbung (A.; E., M.).

3-Methyl-2.4-dioxo-imidazolidin, 3-Methyl-hydantoin $C_4H_6O_2N_2 = \begin{matrix}OC\cdot N(CH_3)\\ H_2C\text{---}NH\end{matrix}>CO$ *(S. 245)*. *B.* Aus 3-Methyl-hydantoin-carbonsäure-(5) beim Erhitzen auf 190° (BILTZ, *B.* **46**, 3409). Beim Erhitzen von 3-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α.ω-dimethyl-ureid] mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 130° (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 163). Beim Erwärmen von 9-Methyl-harnsäureglykol mit 60%iger Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (B., HEYN, *B.* **45**, 1669). — Prismen (aus Alkohol). F: 185—186° (korr.) (B., H.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-Methyl-4-oxo-2-imino-imidazolidin, 1-Methyl-hydantoin-imid-(2), Kreatinin $C_4H_7ON_3 = \begin{matrix}OC\text{---}NH\\ H_2C\cdot N(CH_3)\end{matrix}>C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen *(S. 245)*. *V.* Über das Auftreten von Kreatinin in Carcinomen vgl. SAIKI, *J. biol. Chem.* **7**, 26. Kreatiningehalt der Kuhmilch: DENIS, MINOT, *J. biol. Chem.* **38**, 454; der Frauenmilch: D., TALBOT, MINOT, *J. biol. Chem.* **39**, 47. Kreatinin findet sich in geringer Menge im Eidotter (SALKOWSKI, *Bio. Z.* **32**, 339). Zum Vorkommen in Fischen vgl. a. OKUDA, *C.* **1913** I, 1289; SUZUKI, *C.* **1913** I, 1042; YOSHIMURA, KANAI, *H.* **88**, 347; KÖNIG, GROSSFELD, *Bio. Z.* **54**, 338, 367. Kreatinin findet sich in verschiedenen Pflanzen und Ackerböden (SULLIVAN, *Am. Soc.* **33**, 2035; SHOREY, *Am. Soc.* **34**, 99; SCHREINER, LATHROP, *Am. Soc.* **34**, 1247). — *B.* Geschwindigkeit der Bildung aus Kreatin in wäßr. Lösung bei 36°: MYERS, FINE, *J. biol. Chem.* **21**, 583. Aus Kreatin durch Kochen mit 90%iger Essigsäure (BAYER & Co., D.R.P. 281051; *C.* **1915** I, 73; *Frdl.* **12**, 785). Reinigung durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther: TOWLES, VOEGTLIN, *J. biol. Chem.* **10**, 479. — Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 4988 cal/g (EMERY, BENEDICT, *C.* **1911** II, 1461). Eine wäßr. Kreatinin-Lösung vermag Kupferhydroxyd aufzulösen (SCHULZ, *H.* **77**, 122). — Kreatinin wird beim Erhitzen mit Silbernitrat und Barytwasser zu Methylguanidin oxydiert (EWINS, *Biochem. J.* **10**, 106). Die Oxydation von Kreatinin durch Quecksilberoxyd zu Methylguanidin und Oxalsäure erfolgt in ammoniakalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (SCHMIDT, *Ar.* **256**, 309; **258**, 237). Kreatinin wird durch Mercuriacetat bei Zimmertemperatur zu Methylguanidinoglyoxylsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 337) oxydiert (BAUMANN, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **35**, 277). Die Umwandlung in Kreatin unter der Einw. von Wasser erreicht bei 36° in 11 Monaten ein Gleichgewicht (MYERS, FINE, *J. biol. Chem.* **21**, 585). Spaltet bei längerer Einw. von 0,7%iger Soda-Lösung unter Bildung von 1-Methyl-hydantoin Ammoniak ab (ELLINGER, MATSUOKA, *H.* **89**, 451). Zur Einw. von Barytwasser vgl. EL., MA., *H.* **89**, 450. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Kreatinin in

salpetersaurer Lösung erhält man 1-Methyl-parabansäure-oxim-(5) (Syst. No. 3614) als Hauptprodukt neben sehr geringen Mengen 1-Methyl-parabansäure-imid-(2)-oxim-(5) (Syst. No. 3614) (SCHMIDT, *Ar.* **250**, 331). Kreatinin geht bei der Einw. von Fäulnisbakterien in 1-Methylhydantoin (ACKERMANN, *Z. Biol.* **62**, 208), bei längerer Einw. in Sarkosin über (A., *Z. Biol.* **63**, 78). Verhalten im tierischen Organismus: TOWLES, VOEGTLIN, *J. biol. Chem.* **10**, 481. Über den Kreatinin-Stoffwechsel vgl. ferner E. SCHMITZ, BETHES Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie Bd. IV [Berlin 1929], S. 262; O. NEUBAUER, ebenda Bd. V [Berlin 1928], S. 931.

Fällung von Kreatinin durch Quecksilbersalze: DEMJANOWSKI, *H.* **80**, 213; vgl. a. SMORODINZEW, *H.* **92**, 216; COSTANTINO, *C.* **1915** II, 287; durch Phosphorwolframsäure: SUIDA, *H.* **68**, 388; D.; vgl. a. MICKO, *C.* **1910** I, 1896. Kreatinin wird durch Pikrinsäure und Kaliumpikrat quantitativ gefällt (BAUMANN, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **25**, 195). — Zur colorimetrischen Bestimmung von Kreatinin im Harn mit Hilfe von Pikrinsäure vgl. TAYLOR, *J. biol. Chem.* **9**, 19; SHAFFER, *J. biol. Chem.* **18**, 527; THOMPSON, WALLACE, CLOTWORTHY, *Biochem. J.* **7**, 445; DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1392; AUTENRIETH, KÖNIGSBERGER, *C.* **1910** I, 2032. Bestimmung im Harn bei Gegenwart von Zucker oder Acetessigsäure und Aceton: ROSE, *J. biol. Chem.* **12**, 73; GREENWALD, *J. biol. Chem.* **14**, 87; MORRIS, *J. biol. Chem.* **21**, 201. Colorimetrische Bestimmung von Kreatinin im Blut mit Hilfe von Pikrinsäure: FOLIN, WU, *J. biol. Chem.* **38**, 98; vgl. dazu auch F., *J. biol. Chem.* **17**, 475; SHAFFER, *J. biol. Chem.* **18**, 530; HUNTER, CAMPBELL, *J. biol. Chem.* **28**, 335; F., DOISY, *J. biol. Chem.* **28**, 353; **32**, 195; RONA, *Bio. Z.* **27**, 348; GETTLER, *J. biol. Chem.* **29**, 47; WILSON, PLASS, *J. biol. Chem.* **29**, 413; GREENWALD, MCGUIRE, *J. biol. Chem.* **34**, 103; DENIS, *J. biol. Chem.* **35**, 513. Colorimetrische Bestimmung in Milch: DENIS, MINOT, *J. biol. Chem.* **37**, 355; vgl. FOLIN, *J. biol. Chem.* **17**, 475. Bestimmung in Fleischextrakten: BAUR, TRÜMPLER, *C.* **1914** II, 265. Zur Bestimmung in Muskeln vgl. MYERS, FINE, *J. biol. Chem.* **17**, 65.

$AgC_4H_6ON_3$. Krystallinischer Niederschlag (SCHMIDT, *Ar.* **248**, 576). — $C_4H_7ON_3 + AgNO_3$. Zersetzt sich bei 188—191° (SMORODINZEW, Ж. **47**, 1275; *C.* **1916** II, 21). — $C_4H_7ON_3 + HCl + AuCl_3$. F: 175° (SCHENCK, *Ar.* **248**, 388). — $2C_4H_7ON_3 + H_2SO_4 + ZnSO_4 + 8H_2O$. Niederschlag. Leicht löslich in Wasser (FOLIN, *J. biol. Chem.* **8**, 396). — $3C_4H_7ON_3 + H_3PO_4 + 12WO_3$. Krystalle (DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 19). Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Aceton und Aceton-Wasser-Gemischen: D.; WECHSLER, *H.* **73**, 141.

3-Methyl-4-oxo-2-imino-imidazolidin, 3-Methyl-hydantoin-imid-(2), 3-Methyl-glykocyamidin $C_4H_7ON_3$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(CH_3) \\ | \qquad\quad \\ H_2C\text{——}NH \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!NH$ bezw. desmotrope Formen *(S. 249)*. *B.* Durch Einw. von Kalilauge auf N^2-Methyl-glykocyamidin (S. 287) und Erhitzen des entstandenen Methylglykocyamins *(Hptw. Bd. IV, S. 360)* mit konz. Salzsäure (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **37**, 2426). Beim Erwärmen von 3-Methyl-N^2-benzoyl-glykocyamidin mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure (J., N., *Am. Soc.* **37**, 2423). — $C_4H_7ON_3 + HCl$. Zersetzt sich bei 283—285°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_4H_7ON_3 + HCl + AuCl_3$. F: 166°. — Pikrat. Prismen. F: 196°.

3-Methyl-4-oxo-2-benzimino-imidazolidin, 3-Methyl-hydantoin-benzimid-(2), 3-Methyl-N²-benzoyl-glykocyamidin $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(CH_3) \\ | \qquad\quad \\ H_2C\text{——}NH \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben geringen Mengen 3-Benzoyl-hydantoin-methylimid-(2) (S. 291) bei der Einw. von wäßr. Methylamin-Lösung auf N-Carbäthoxymethyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester-benzimid (Ergw. Bd. IX, S. 107) in Alkohol (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **37**, 2422). — Nadeln. F: 214°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in heißem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure 3-Methyl-glykocyamidin.

1.3-Dimethyl-2.4-dioxo-imidazolidin, 1.3-Dimethyl-hydantoin $C_5H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(CH_3) \\ | \qquad\quad \\ H_2C\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethylparabansäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf dem Wasserbad (BILTZ, HEYN, *B.* **45**, 1672). Beim Erwärmen von 1.3.6-Trimethyl-allantoin mit 60%iger Jodwasserstoffsäure (B., H., *B.* **45**, 1671). Aus 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf dem Wasserbad (B., H., *B.* **45**, 1670). — Blättchen (aus wasserfreiem Äther). F: 44—45°. Kp_{760}: 262° (korr.). Ist hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Wird durch Barytwasser bei Wasserbadtemperatur zu N.N'-Dimethyl-hydantoinsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 478) aufgespalten.

3(oder N²)-Methyl-kreatinin $C_5H_9ON_3 = \begin{matrix} OC\cdot N(CH_3) \\ H_2C\cdot N(CH_3) \end{matrix} > C:NH$ oder $\begin{matrix} OC——NH \\ H_2C\cdot N(CH_3) \end{matrix} > C:N\cdot CH_3$ *(S. 249)*. Krystalle mit $1H_2O$; das Krystallwasser entweicht vollständig im Exsiccator; schmilzt wasserfrei bei 79—81° (KUNZE, *Ar.* **248**, 582). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung N.N'-Dimethyl-guanidin und Oxalsäure. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Sarkosin, Methylamin, Ammoniak und ein bei 143—146° schmelzendes Produkt. — $C_5H_9ON_3+HCl$. F: 233—237° (K., *Ar.* **248**, 580). — $C_5H_9ON_3+HCl+AuCl_3$. F: 170—171°. — $2C_5H_9ON_3+2HCl+PtCl_4+{}^1/_2H_2O$. Das Krystallwasser entweicht langsam im Exsiccator. Schmilzt wasserfrei bei 227—229°.

1.3-Dimethyl-4-oxo-2-methylimino-imidazolidin, 1.3-Dimethyl-hydantoin-methylimid-(2), 3.N²-Dimethyl-kreatinin $C_6H_{11}ON_3 = \begin{matrix} OC\cdot N(CH_3) \\ H_2C\cdot N(CH_3) \end{matrix} > C:N\cdot CH_3$ *(S. 249)*. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung N.N'.N''-Trimethyl-guanidin (KUNZE, *Ar.* **248**, 589). — $C_6H_{11}ON_3+HI$. Krystalle. F: 179—180° (K., *Ar.* **248**, 588). — $C_6H_{11}ON_3+HCl+AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 128—129°. — $2C_6H_{11}ON_3+2HCl+PtCl_4$. Rotbraune Krystalle. F: 244°. — $2C_6H_{11}ON_3+2HCl+PtCl_4$. F: 177—179°.

3.N²-Dimethyl-kreatinin-mono-hydroxymethylat $C_7H_{15}O_2N_3 = C_3H_2ON_3(CH_3)_4\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht neben 3.N²-Dimethyl-kreatinin-hydrojodid beim Erwärmen von 3(oder N²)-Methyl-kreatinin mit Methyljodid im Rohr auf 50—70° (KUNZE, *Ar.* **248**, 592). — $C_7H_{14}ON_3\cdot Cl+AuCl_3$. Krystalle. F: 137—138°. — $2C_7H_{14}ON_3\cdot Cl+PtCl_4+2H_2O$. Orangerote Tafeln. Rhombisch (BOECKE). F: 205° (Zers.).

3-Äthyl-2.4-dioxo-imidazolidin, 3-Äthyl-hydantoin $C_5H_8O_2N_2 = \begin{matrix} OC\cdot N(C_2H_5) \\ H_2C——NH \end{matrix} > CO$ *(S. 249)*. *B.* Aus 9-Äthyl-harnsäureglykol beim Erwärmen mit 60%iger Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (BILTZ, HEYN, *B.* **45**, 1670).

3(oder N²)-Äthyl-kreatinin $C_6H_{11}ON_3 = \begin{matrix} OC\cdot N(C_2H_5) \\ H_2C—N(CH_3) \end{matrix} > C:NH$ oder $\begin{matrix} OC——NH \\ H_2C\cdot N(CH_3) \end{matrix} > C:N\cdot C_2H_5$ *(S. 250)*. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung N-Methyl-N'-äthyl-guanidin (HENZERLING, *Ar.* **248**, 600). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Sarkosin, Äthylamin, Ammoniak und Kohlendioxyd. — $C_6H_{11}ON_3+HCl+AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 151—152°. — $2C_6H_{11}ON_3+2HCl+PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. Monoklin (SCHWANTKE). F: 211°.

N²(oder 3)-Methyl-3(oder N²)-äthyl-kreatinin $C_7H_{13}ON_3 = \begin{matrix} OC\cdot N(C_2H_5) \\ H_2C\cdot N(CH_3) \end{matrix} > C:N\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} OC\cdot N(CH_3) \\ H_2C\cdot N(CH_3) \end{matrix} > C:N\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Methyljodid auf 3(oder N²)-Äthyl-kreatinin in Methanol im Rohr bei 100° (HENZERLING, *Ar.* **248**, 608). — $2C_7H_{13}ON_3+2HCl+PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. F: 181—182°.

1-Methyl-3-äthyl-4-oxo-2-äthylimino-imidazolidin, 1-Methyl-3-äthyl-hydantoin-äthylimid-(2), 3.N²-Diäthyl-kreatinin $C_8H_{15}ON_3 = \begin{matrix} OC\cdot N(C_2H_5) \\ H_2C\cdot N(CH_3) \end{matrix} > C:N\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Äthyljodid auf 3(oder N²)-Äthyl-kreatinin in absol. Alkohol im Rohr bei 100° (HENZERLING, *Ar.* **248**, 608). — $2C_8H_{15}ON_3+2HCl+PtCl_4$. Krystalle. F: 201—202°.

1-Phenyl-2.4-dioxo-imidazolidin, 1-Phenyl-hydantoin $C_9H_8O_2N_2 = \begin{matrix} OC——NH \\ H_2C\cdot N(C_6H_5) \end{matrix} > CO$ *(S. 250)*. *B.* Aus 1-Phenyl-glykocyamidin beim Kochen mit Barytwasser (ELLINGER, MATSUOKA, *H.* **89**, 447).

3-Phenyl-2.4-dioxo-imidazolidin, 3-Phenyl-hydantoin $C_9H_8O_2N_2 = \begin{matrix} OC\cdot N(C_6H_5) \\ H_2C——NH \end{matrix} > CO$ *(S. 251)*. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-2-thio-hydantoin mit Chloressigsäure in Wasser (JOHNSON, PFAU, HODGE, *Am. Soc.* **34**, 1048). — F: 154—155° (J., PF., H.). — Liefert beim Kochen mit Anisaldehyd bei Gegenwart von Natriumacetat, Eisessig und etwas Acetanhydrid 3-Phenyl-5-anisal-hydantoin (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 382).

1-Phenyl-4-oxo-2-imino-imidazolidin, 1-Phenyl-hydantoin-imid-(2), 1-Phenyl-glykocyamidin $C_9H_9ON_3$ = $\begin{matrix} OC——NH \\ H_2C\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}$>C:NH. *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-glycin mit Cyanamid in Alkohol, neben 1.4-Diphenyl-2.5-dioxo-piperazin (ELLINGER, MATSUOKA, *H.* **89**, 443). — Blättchen (aus Alkohol). Färbt sich von 220° ab; schmilzt, langsam erhitzt, bei 227—228°, rasch erhitzt bei 235—236° unter Zersetzung. — Gibt beim Kochen mit Barytwasser 1-Phenyl-hydantoin. — Verhalten im tierischen Organismus: E., M., *H.* **89**, 453. — Pikrat $C_9H_9ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 203°.

1.3-Diphenyl-2.4-dioxo-imidazolidin, 1.3-Diphenyl-hydantoin $C_{15}H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(C_6H_5) \\ H_2C\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}$>CO *(S. 252). B.* Bei mäßigem Erwärmen von N-Phenyl-glycin mit Phenylisocyanat (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 383). Durch Behandeln von 1.3-Diphenyl-2-thio-hydantoin mit Chloressigsäure in Wasser (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **37**, 174). — F: 139° (J., H.). — Bei der Kondensation mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumacetat, Eisessig und Acetanhydrid erhält man hauptsächlich das bei 192° schmelzende 1.3-Diphenyl-5-benzal-hydantoin und sehr geringe Mengen des bei 150—152° schmelzenden 1.3-Diphenyl-5-benzal-hydantoins (J., H.).

3-o-Tolyl-2.4-dioxo-imidazolidin, 3-o-Tolyl-hydantoin $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \\ H_2C——NH \end{matrix}$>CO *(S. 252). B.* Beim Erwärmen von 3-o-Tolyl-2-thio-hydantoin mit Chloressigsäure in Wasser (JOHNSON, PFAU, HODGE, *Am. Soc.* **34**, 1047). — Krystalle (aus Wasser). F: 148°.

3-p-Tolyl-2.4-dioxo-imidazolidin, 3-p-Tolyl-hydantoin $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \\ H_2C——NH \end{matrix}$>CO *(S. 255). B.* Beim Erwärmen von 3-p-Tolyl-2-thio-hydantoin mit einer wäßr. Lösung von Chloressigsäure (JOHNSON, PFAU, HODGE, *Am. Soc.* **34**, 1045). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206°.

3(oder N²)-Benzyl-kreatinin $C_{11}H_{13}ON_3$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5) \\ H_2C——N(CH_3) \end{matrix}$>C:NH oder $\begin{matrix} OC——NH \\ H_2C\cdot N(CH_3) \end{matrix}$>C:N·$CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Kreatinin und Benzylchlorid im Rohr bei 136—140° (HENNIG, *Ar.* **251**, 397). — Gelbliche Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). F: 225°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Wird durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei 30—40° zu Oxalsäure und N-Methyl-N'-benzyl-guanidin oxydiert. — $C_{11}H_{13}ON_3 + HCl$. Gelbliche Nadeln. Schwärzt sich bei 230°, verkohlt bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. — $C_{11}H_{13}ON_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 158°. — $2C_{11}H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 177—178°. Löslich in Wasser.

b) N-Derivate des Hydantoins, entstanden durch Kuppelung mit Carbonsäuren.

3-Methyl-1-acetyl-2.4-dioxo-imidazolidin, 3-Methyl-1-acetyl-hydantoin $C_6H_8O_3N_2$ = $\begin{matrix} OC——N(CH_3) \\ H_2C\cdot N(CO\cdot CH_3) \end{matrix}$>CO *(S. 258).* Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 135° (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 164).

3-Benzoyl-4-oxo-2-methylimino-imidazolidin, 3-Benzoyl-hydantoin-methylimid-(2), N²-Methyl-3-benzoyl-glykocyamidin $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \\ H_2C——NH \end{matrix}$>C:N·$CH_3$. *B.* Neben 3-Methyl-hydantoin-benzimid-(2) bei der Einw. wäßr. Methylamin-Lösung auf N-Carbäthoxymethyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester-benzimid (Ergw. Bd. IX, S. 107) in Alkohol (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **37**, 2422) — Wurde nicht isoliert. — Beim Behandeln mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht Hydantoin-methylimid-(2).

2.4-Dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(1)-äthylester (?), Hydantoin-carbonsäure-(1)-äthylester (?) $C_6H_8O_4N_2$ = $\begin{matrix} OC——NH \\ H_2C\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix}$>CO (?). *B.* Aus Carbäthoxyglycinamid beim Kochen mit Oxalylchlorid in Benzol, neben anderen Produkten (BORNWATER, *R.* **31**, 131). — Krystalle (aus Wasser). F: 134°.

[2.4-Dioxo-imidazolidyl-(1)]-essigsäuremethylester, Hydantoin-essigsäure-(1)-methylester $C_6H_8O_4N_2$ = $\begin{matrix} OC\text{———————}NH \\ H_2C\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3) \end{matrix}\rangle CO$ *(S. 258)*. *B.* Aus Ureidodiessigsäure-dimethylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 482) durch Erhitzen auf 170° oder durch Einw. von Natriummethylat in Methanol (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 945). — Prismen (aus Alkohol). F: 114°.

[2.4-Dioxo-imidazolidyl-(1)]-essigsäureäthylester, Hydantoin-essigsäure-(1)-äthylester $C_7H_{10}O_4N_2$ = $\begin{matrix} OC\text{———————}NH \\ H_2C\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix}\rangle CO$ *(S. 258)*. *B.* Aus Iminodiessigsäure-dinitril beim Behandeln mit Kaliumcyanat in Eisessig, Kochen des entstandenen Nitrils mit konz. Salzsäure und Verestern der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 940). Aus Ureidodiessigsäuredimethylester durch Einw. von Natriumäthylat in Alkohol (B., S., *Am. Soc.* **37**, 945).

Schwefelanaloga des Hydantoins.

4-Oxo-2-thion-imidazolidin, 2-Thio-hydantoin $C_3H_4ON_2S$ = $\begin{matrix} OC\cdot NH \\ H_2C\cdot NH \end{matrix}\rangle CS$ *(S. 260)*. *B.* {Beim Erhitzen von Glykokolläthylesterhydrochlorid ..... *Ch. Z.* **14** Repert., 200}; JOHNSON, *Am. Soc.* **35**, 780). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Senfölessigsäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 480) in Benzol (J., HEMINGWAY, *Am. Soc.* **38**, 1556). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phthalamidsäure-N-essigsäure und Ammoniumrhodanid in Acetanhydrid (J., SCOTT, *Am. Soc.* **35**, 1132). Bei der Einw. von heißer konzentrierter Salzsäure auf ω-Acetyl-thiohydantoinsäure oder deren Äthylester, auf ω-Benzoyl-thiohydantoinsäure (WHEELER, NICOLET, J., *Am.* **46**, 469), auf 1-Acetyl-2-thio-hydantoin (KOMATSU, *C.* **1911** II, 537; J., N., *Am. Soc.* **33**, 1976) oder auf 1-Benzoyl-2-thio-hydantoin (J., N., *Am. Soc.* **33**, 1978; *Am.* **49**, 203). — Gelbe Prismen. F: 227° (Zers.) (WH., N., J.; J., N.; J., H.). Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser (WH., N., J.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure unter Bildung von Glykokoll, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Ammoniumchlorid (KOMATSU, *C.* **1911** II, 537). Bei der Einw. von Methyljodid oder Dimethylsulfat auf die Kaliumverbindung entsteht 2-Methylmercapto-imidazolon-(4) (Syst. No. 3635) (K.). Liefert bei Behandlung mit Benzaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 5-Benzal-2-thio-hydantoin (WH., N., J.), dasselbe Produkt entsteht bei der Kondensation von 2-Thio-hydantoin mit Benzaldiacetat (N., *Am. Soc.* **37**, 2753). — Giftwirkung auf Kaninchen: LEWIS, *J. biol. Chem.* **14**, 249. — Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 370). Gibt mit Xanthydrol in Eisessig-Lösung Krystalle, deren gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure stark grün fluoresciert (SCHMIDT, *Ar.* **255**, 346). — $KC_3H_3ON_2S$. Krystallinischer Niederschlag (K.).

3-Methyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 3-Methyl-2-thio-hydantoin $C_4H_6ON_2S$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(CH_3) \\ H_2C\text{——}NH \end{matrix}\rangle CS$ *(S. 260)*. Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in salpetersaurer Lösung sowie von Nitroprussidnatrium in alkal. Lösung 1-Methyl-5-oxo-4-oximino-2-thion-imidazolidin (Syst. No. 3614) (SCHMIDT, *Ar.* **250**, 339; **258**, 233).

S. 260, Z. 12 v. o. nach „Wasserbad" füge ein „; man kocht das Reaktionsprodukt mit Salzsäure".

3-Allyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 3-Allyl-2-thio-hydantoin $C_6H_8ON_2S$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2) \\ H_2C\text{————————}NH \end{matrix}\rangle CS$ *(S. 260)*.

S. 260, Z. 22 v. o. nach „Kalilauge" füge ein „; man kocht das Reaktionsprodukt mit Salzsäure".

1-Phenyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 1-Phenyl-2-thio-hydantoin $C_9H_8ON_2S$ = $\begin{matrix} OC\text{——}NH \\ H_2C\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}\rangle CS$. *B.* Aus salzsaurem Anilinoessigsäure-äthylester durch Kochen mit Kaliumrhodanid in Alkohol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 455). — Prismen (aus Alkohol). F: 179—180°. — Liefert bei Behandlung mit Benzaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 1-Phenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin. — Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 370).

3-Phenyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 3-Phenyl-2-thio-hydantoin $C_9H_8ON_2S$ = $\left.\begin{array}{l}OC\cdot N(C_6H_5)\\ H_2C\text{——}NH\end{array}\right\rangle CS$ *(S. 260). B.* Aus ω-Phenyl-thiohydantoinsäureäthylester beim Erhitzen auf 150° (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **10**, 143). — Krystalle (aus Eisessig). Färbt sich gegen 220° grünlich und schmilzt bei 240—242° unter Zersetzung. 1 Tl. löst sich in 9000 Tln. Wasser bei 25°, in 252 Tln. siedendem Wasser, in ca. 45 Tln. siedendem Alkohol; löslich in gesättigter Natriumdicarbonat-Lösung. — Gibt bei Behandlung mit Benzaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 3-Phenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 448). Liefert beim Kochen mit Chloressigsäure in Wasser 3-Phenyl-hydantoin (JOHNSON, PFAU, HODGE, *Am. Soc.* **34**, 1048). Bei der Reaktion mit Oxalsäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung entsteht 3-Phenyl-2-thio-hydantoin-glyoxylsäure-(4) (J., BRAUTLECHT, *Am. Soc.* **33**, 1537). — Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 370).

1.3-Diphenyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 1.3-Diphenyl-2-thio-hydantoin $C_{15}H_{12}ON_2S$ = $\left.\begin{array}{l}OC\cdot N(C_6H_5)\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\end{array}\right\rangle CS$ *(S. 260). B.* Aus N-Phenyl-glycin oder dessen Äthylester und Phenylsenföl bei 150° (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 457; JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **37**, 174). — Löslich in heißer verdünnter Natronlauge mit orangegelber Farbe (WH., BR.). — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 1.3-Diphenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin (WH., BR.) und geringe Mengen anderer Produkte (J., H.). Wird durch Erhitzen mit Chloressigsäure in Wasser in 1.3-Diphenyl-hydantoin übergeführt (J., H.). — Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 370).

3-o-Tolyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 3-o-Tolyl-2-thio-hydantoin $C_{10}H_{10}ON_2S$ = $\left.\begin{array}{l}OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\\ H_2C\text{————}NH\end{array}\right\rangle CS$ *(S. 260). B.* Aus Glykokoll und o-Tolylsenföl in alkoholisch-wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbad; man behandelt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3281; JOHNSON, PFAU, HODGE, *Am. Soc.* **34**, 1047). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 149—150° (J., PF., H.). — Gibt beim Kochen mit einer wäßr. Lösung von Chloressigsäure 3-o-Tolyl-hydantoin (J., PF., H.).

3-p-Tolyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 3-p-Tolyl-2-thio-hydantoin $C_{10}H_{10}ON_2S$ = $\left.\begin{array}{l}OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\\ H_2C\text{————}NH\end{array}\right\rangle CS$ *(S. 260). B.* Aus Glykokoll und p-Tolylsenföl in alkoholisch-wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbad; man behandelt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3280; JOHNSON, PFAU, HODGE, *Am. Soc.* **34**, 1044). — Krystalle (aus Alkohol). F: 228° (J., PF., H.). — Gibt beim Kochen mit einer wäßr. Lösung von Chloressigsäure 3-p-Tolyl-hydantoin (J., PF., H.).

3-Phenyl-1-p-tolyl-4-[anilinothioformyl-imino]-2-thion-imidazolidin bezw. **3-Phenyl-1-p-tolyl-4-[ω-phenyl-thioureido]-thioimidazolon-(2)** $C_{23}H_{20}N_4S_2$ = $\left.\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N:C\text{———}N(C_6H_5)\\ \qquad\qquad\quad H_2C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{array}\right\rangle CS$ bezw. $\left.\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C\text{———}N(C_6H_5)\\ \qquad\qquad\qquad\; HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{array}\right\rangle CS$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidino-acetonitril und Phenylsenföl auf 100° (JOHNSON, BURNHAM, *Am.* **47**, 240). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). F: 201° (geringe Zers.).

3-Benzyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 3-Benzyl-2-thio-hydantoin $C_{10}H_{10}ON_2S$ = $\left.\begin{array}{l}OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\\ H_2C\text{————}NH\end{array}\right\rangle CS$. *B.* Beim Kochen von Benzylsenföl und Glykokoll mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Eindampfen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (JOHNSON, PFAU, HODGE, *Am. Soc.* **34**, 1046). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128°.

1-Acetyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 1-Acetyl-2-thio-hydantoin $C_5H_6O_2N_2S$ = $\left.\begin{array}{l}OC\text{————}NH\\ H_2C\cdot N(CO\cdot CH_3)\end{array}\right\rangle CS$. *B.* Beim Erwärmen von Glykokoll mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **33**, 1976; J., *Am.* **49**, 69). Auf gleiche Weise aus Acetursäure bei Gegenwart von etwas Eisessig (J., N.; J.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175—176° (J., N.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 2-Thio-hydantoin (KOMATSU, *C.* **1911** II, 537; vgl. J., N.).

1-Benzoyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 1-Benzoyl-2-thio-hydantoin $C_{10}H_8O_2N_2S = \begin{matrix}OC\text{———}NH\\ H_2C\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\end{matrix}\!>CS$. *B.* Beim Erhitzen von Hippursäure mit Ammoniumrhodanid (oder in geringerer Ausbeute mit Kaliumrhodanid) in Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas Eisessig auf 100° (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **33**, 1976; J., *Am.* **49**, 69; J., N., *Am.* **49**, 202; J., HILL, BAILEY, *Am. Soc.* **37**, 2413); über die Ausbeuten bei Verwendung anderer Rhodanide vgl. J., H., B. — Krystalle (aus Alkohol). F: 165° (Zers.) (J., N., *Am. Soc.* **33**, 1976). — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Thio-hydantoin (J., N., *Am. Soc.* **33**, 1978). Liefert bei Behandlung mit Benzaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 5-Benzal-2-thio-hydantoin (J., N., *Am. Soc.* **33**, 1978). Wird durch Chloressigsäure in wäßr. Lösung in Hydantoin übergeführt (J., BENGIS, *Am. Soc.* **35**, 1605).

1-[3-Nitro-benzoyl]-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 1-[3-Nitro-benzoyl]-2-thio-hydantoin $C_{10}H_7O_4N_3S = \begin{matrix}OC\text{———}NH\\ H_2C\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\end{matrix}\!>CS$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniumrhodanid auf 3-Nitro-hippursäure in Essigsäureanhydrid (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **35**, 1134). — Krystalle (aus Alkohol). F: 198—199°.

4-Oxo-2-thion-imidazolidin-carbonsäure-(1)-äthylester, 2-Thio-hydantoin-carbonsäure-(1)-äthylester $C_6H_8O_3N_2S = \begin{matrix}OC\text{———}NH\\ H_2C\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}\!>CS$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniumrhodanid auf Carbäthoxyaminoessigsäure in Essigsäureanhydrid (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **35**, 1134). — Platten. F: 168°.

[3-Methyl-4-oxo-2-thion-imidazolidyl-(1)]-essigsäureäthylester, 3-Methyl-2-thio-hydantoin-essigsäure-(1)-äthylester $C_8H_{12}O_3N_2S = \begin{matrix}OC\text{———}N(CH_3)\\ H_2C\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}\!>CS$. *B.* Beim Kochen von Iminodiessigsäure mit Methylsenföl in Alkohol und Verestern der entstandenen Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 941). — Prismen (aus Petroläther). F: 62°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

[3-Phenyl-4-oxo-2-thion-imidazolidyl-(1)]-essigsäureäthylester, 3-Phenyl-2-thio-hydantoin-essigsäure-(1)-äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2S = \begin{matrix}OC\text{———}N(C_6H_5)\\ H_2C\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}\!>CS$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 941). — Prismen (aus Alkohol). F: 134°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

1-Anisoyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 1-Anisoyl-2-thio-hydantoin $C_{11}H_{10}O_3N_2S = \begin{matrix}OC\text{———}NH\\ H_2C\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\end{matrix}\!>CS$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniumrhodanid auf 4-Methoxy-hippursäure in Essigsäureanhydrid (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **35**, 1133). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 166°. Schwer löslich in Wasser.

1-Benzolsulfonyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 1-Benzolsulfonyl-2-thio-hydantoin $C_9H_8O_3N_2S_2 = \begin{matrix}OC\text{———}NH\\ H_2C\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}\!>CS$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniumrhodanid auf Benzolsulfamino-essigsäure in Essigsäureanhydrid (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **35**, 1133). — Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei 190° sich zu zersetzen, schmilzt bei 210—211°.

1-Benzylsulfonyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 1-Benzylsulfonyl-2-thio-hydantoin $C_{10}H_{10}O_3N_2S_2 = \begin{matrix}OC\text{———}NH\\ H_2C\cdot N(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}\!>CS$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniumrhodanid auf Benzylsulfamino-essigsäure in Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas Eisessig auf dem Wasserbad (JOHNSON, AMBLER, *Am. Soc.* **36**, 384). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 204°.

1-Ureido-3-phenyl-4-oxo-2-thion-imidazolidin, 1-Ureido-3-phenyl-2-thio-hydantoin $C_{10}H_{10}O_2N_4S = \begin{matrix}OC\text{———}N(C_6H_5)\\ H_2C\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\end{matrix}\!>CS$. *B.* Beim Kochen von Phenylsenföl und Semicarbazino-essigsäureäthylester in Eisessig (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1763). — Platten (aus Wasser). F: 211° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Wasser.

2-Oxo-4-thion-imidazolidin, 4-Thio-hydantoin $C_3H_4ON_2S = \begin{matrix} SC\cdot NH \\ H_2C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge verd. Natronlauge auf Carbäthoxyamino-thioessigsäureamid (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 1210). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich von 220° ab. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht Hydantoin. Die hellrote Lösung in Alkalilauge wird an der Luft purpurfarben, dann tiefrot und zuletzt blau. Einw. von Benzaldehyd: Jo., CH.

3. Dioxo-Verbindungen $C_4H_6O_2N_2$.

1. ***2.4-Dioxo-hexahydropyrimidin, Lactam der β-Ureido-propionsäure, Dihydrouracil, Hydrouracil*** $C_4H_6O_2N_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CO—NH \\ CH_2\cdot NH \end{matrix}\!>\!CO$ *(S. 262).* *B.* In geringer Menge aus Acrylsäureäthylester durch Erhitzen mit Harnstoff in alkoh. Lösung auf 140° (PHILIPPI, SPENNER, *M.* **36**, 103). Aus Dihydrouridin (s. in der 4. Hauptabt., Kohlenhydrate) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (LEVENE, LA FORGE, *B.* **45**, 620). — F: 276° (PH., SP.).

2. ***2.3-Dioxo-piperazin, N.N′-Äthylen-oxamid, N.N′-Oxalyl-äthylendiamin*** $C_4H_6O_2N_2 = HN\!<\!\begin{matrix} CO—CO \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!NH$.

2.3-Dioxo-piperazin-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester $C_8H_{10}O_6N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot N\!<\!\begin{matrix} CO—CO \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Oxalylchlorid mit N.N′-Dicarbomethoxy-äthylendiamin in Benzol (FIGEE, *R.* **34**, 318). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 167°. — Gibt bei der Hydrolyse Oxalsäure. Bei Einw. von flüssigem Ammoniak erhält man Oxamid und eine Verbindung $C_7H_{12}O_5N_4$ (amorph; zersetzt sich zwischen 210° und 255°).

3. ***2.5-Dioxo-piperazin, Lactam des Glycylglycins, „Glycinanhydrid", „Cycloglycylglycin"*** $C_4H_6O_2N_2 = HN\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CO\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!NH$ *(S. 264).* *B.* Zur Bildung aus Glycin beim Erhitzen mit Glycerin vgl. MAILLARD, *C. r.* **153**, 1079; *A. ch.* [9] **1**, 538; **2**, 257. Beim Schütteln von Chloracetylglycinamid mit 25%igem Ammoniak (BERGELL, *H.* **97**, 299). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 474,9 kcal/Mol (im Vakuum gewogen) (WREDE, *Ph. Ch.* **75**, 93; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. II [Berlin 1923], S. 1614). Über die Bildung von Glycylglycin bezw. Glycin beim Erhitzen von Glycinanhydrid mit verd. Schwefelsäure vgl. NELSON-GERHARDT, *H.* **105**, 274; M. Das bei der elektrolytischen Reduktion entstehende Produkt gibt mit Phenylhydrazin Glyoxal-phenylosazon (HEIMROD, *B.* **47**, 338). — Schicksal von Glycinanhydrid im Organismus nach Verfütterung: LEVENE, MEYER, *C.* **1910** I, 556. — $C_4H_6O_2N_2 + 2LiCl + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen (PFEIFFER, WITTKA, *B.* **48**, 1307). Geht beim Aufbewahren auf Ton an der Luft in Glycinanhydrid über. — $C_4H_6O_2N_2 + 2LiBr + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Verhält sich wie das vorhergehende Salz (PF., W.). — $C_4H_6O_2N_2 + CaCl_2 + 2H_2O$. Prismen. Gibt bei der Einw. von Wasser Glycinanhydrid (PF., W.).

Verbindung $C_{11}H_{16}O_6N_4$ („Methylenglycylglycin"). *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dioxo-piperazin mit Formaldehyd in schwach alkalischer Lösung auf dem Wasserbad (POWARNIN, Ж. **47**, 2111; *C.* **1914** II, 1488; **1925** II, 791). — Tafeln (aus Pyridin). F: 180°; zersetzt sich bei 186°. Löslich in Wasser, schwerer löslich in Methanol und Pyridin, unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. — Wird beim Kochen mit Wasser, Alkalien und Säuren unter Bildung von Formaldehyd zersetzt. Reduziert Silbernitrat und Kaliumchloroplatinat.

1.4-Dimethyl-2.5-dioxo-piperazin, „Sarkosinanhydrid" $C_6H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot N\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CO\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!N\cdot CH_3$ *(S. 265).* *B.* Aus Sarkosin durch Erhitzen mit Glycerin in konzentrierter wäßriger Lösung auf 170—175° (MAILLARD, *C. r.* **153**, 1080; *A. ch.* [9] **3**, 58). — Verhalten bei der elektrolytischen Reduktion: HEIMROD, *B.* **47**, 346.

1-Phenyl-2.5-dioxo-piperazin $C_{10}H_{10}O_2N_2 = HN\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CO\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!N\cdot C_6H_5$ *(S. 265).* *B.* Durch Erhitzen von Phenylglycin und Glycin auf 140—150° (SUIDA, *H.* **68**, 390).

1-[x-Nitro-phenyl]-2.5-dioxo-piperazin $C_{10}H_9O_4N_3 = HN\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CO\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.5-dioxo-piperazin bei der Einw. von konz. Salpetersäure unter Eiskühlung (DUBSKY, *B.* **52**, 232). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 247—252°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Alkohol und Äther.

1.4 - Diphenyl - 2.5 - dioxo - piperazin $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N<{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH_2}>N\cdot C_6H_5$ (*S. 265*). *B.* In geringer Menge beim Kochen von N-Phenyl-glycin mit Cyanamid in 95⁰/₀igem Alkohol (ELLINGER, MATSUOKA, *H.* **89**, 443).

1.4 - Bis - [5 - nitro - 2 - methyl - phenyl] - 2.5 - dioxo - piperazin $C_{18}H_{16}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N<{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH_2}>N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NO_2$. *B.* Aus N-[5-Nitro-2-methyl-phenyl]-glycin durch Erhitzen auf 150—160⁰ (POLLAK, *J. pr.* [2] **91**, 294). — Hellgelber Niederschlag (aus Essigsäure). F: 186⁰. Leicht löslich in Eisessig und Nitrobenzol, sehr schwer in Wasser, Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform. Unlöslich in Alkalilaugen. — Färbt sich beim Aufbewahren dunkel. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge das Ausgangsmaterial.

1.4-Dibenzyl-2.5-dioxo-piperazin $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N<{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (*S. 267*). *B.* Aus dem Hydrochlorid des N-Benzyl-glycylchlorids beim Kochen mit Nitrobenzol (MANNICH, KUPHAL, *B.* **45**, 317). — F: 172⁰ bis 173⁰.

1.4 - Bis - [β - oxy - β - phenyl - äthyl] - 2.5 - dioxo - piperazin $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N<{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Oxy-β-phenyl-äthylamin durch Kochen mit Chloressigsäureäthylester in Alkohol (MANNICH, THIELE, *Ar.* **253**, 190). — Krystalle (aus Essigester). F: 121⁰.

1.4-Dibenzoyl-2.5-dioxo-piperazin $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH_2}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. Die von SCHEIBER, RECKLEBEN (*B.* **46**, 2418) und von KARRER, WEHRLI, BIEDERMANN, DALLA VEDOVA (*Helv.* **11** [1928], 238) als 1.4-Dibenzoyl-2.5-dioxo-piperazin beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 137⁰ aus Hippurylchlorid wurde von KARRER (Priv.-Mitt.) mit der Verbindung $C_{18}H_{14}O_4N_2$ von RÜGHEIMER (*B.* **21**, 3326; *Hptw. Bd. IX, S. 230*) identifiziert; die von RÜGHEIMER vertretene Konstitutionsauffassung als 2.4-Bis-benzamino-cyclobutandion-(1.3) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 409) wurde von KARRER (Priv.-Mitt.) bestätigt. Das wahre 1.4-Dibenzoyl-2.5-dioxo-piperazin wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von SASAKI, HASHIMOTO (*B.* **54** [1921], 2688) dargestellt.

2.5 - Dioxo - piperazin - diessigsäure - (1.4) - dimethylester $C_{10}H_{14}O_6N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot N<{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus Iminodiessigsäure bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure oder aus Iminodiessigsäuredinitril durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (DUBSKY, BLUMER, *B.* **52**, 222). — Krystalle (aus Benzol). F: 96—97⁰.

2.5 - Dioxo - piperazin - diessigsäure - (1.4) - dianilid $C_{20}H_{20}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N<{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Iminodiessigsäuredimethylester durch Erhitzen mit Anilin auf 130—140⁰ (DUBSKY, GRÄNACHER, *B.* **50**, 1695). — Graue Blättchen (aus Essigsäure). F: 310—320⁰ (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, sehr schwer in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und Pyridin.

1.4 - Bis - [4 - carbäthoxy - phenyl] - 2.5 - dioxo - piperazin $C_{22}H_{22}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N<{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH_2}>N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-benzoesäure-äthylester mit Chloracetamid bei Gegenwart von Natriumjodid in Alkohol (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2997). — Prismen (aus Eisessig). F: 217—218⁰.

1.4 - Bis - [6 - lactylamino - 3 - äthoxy - phenyl] - 2.5 - dioxo - piperazin $C_{26}H_{32}O_8N_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot N<{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH_2}>N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 211.

1.4 - Dipiperonyl - 2.5 - dioxo - piperazin $C_{20}H_{18}O_6N_2 = H_2C<{O \atop O}>C_6H_3\cdot CH_2\cdot N<{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_3<{O \atop O}>CH_2$. *B.* Aus N-Piperonyl-glycylchlorid beim Kochen mit Nitrobenzol (MANNICH, KUPHAL, *B.* **45**, 319). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 234—235⁰. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

1.4-Bis-methylanilino-2.5-dioxo-piperazin (?) $C_{18}H_{20}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N<{}^{CH_2\cdot CO}_{CO\cdot CH_2}>N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus β-Chloracetyl-α-methyl-phenyl-hydrazin bei der Einw. von alkoh. Kalilauge (FOLPMERS, *R.* **34**, 69). — Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 244—245°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

2.5-Dithion-piperazin $C_4H_6N_2S_2$ = $HN<{}^{CH_2\cdot CS}_{CS\cdot CH_2}>NH$. *B.* Aus dem Sulfat des Aminoacetonitrils bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in ammoniakhaltigem Alkohol bei 0° (JOHNSON, BURNHAM, *J. biol. Chem.* **9**, 455). — Hellgraues Pulver. Wird bei 160° braun, bei 270—280° schwarz. Unlöslich in siedendem Wasser und Alkohol. Löslich in verd. Natronlauge mit roter Farbe. Wird durch Natronlauge oder heiße konzentrierte Salzsäure in Glycin und Schwefelwasserstoff gespalten. — Das Silbersalz zersetzt sich beim Aufbewahren, das Quecksilbersalz und das Bleisalz zersetzen sich erst beim Erhitzen.

4. ***2.6-Dioxo-piperazin, Iminodiessigsäure-imid, Imino-diacetimid*** $C_4H_6O_2N_2$ = $HN<{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}>NH$ *(S. 269).* Nadeln (aus Methanol). Beginnt bei 212° sich zu zersetzen, verkohlt vollständig zwischen 218° und 220° (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 87). — Liefert bei der Einw. von absol. Salpetersäure 4-Nitro-2.6-dioxo-piperazin. — $C_4H_6O_2N_2$ + HCl. Krystalle. Wird bei 180° gelb, verkohlt zwischen 230° und 260° (F., D., *R.* **36**, 87; *C.* **1912** II, 1428). — $C_4H_6O_2N_2 + HNO_3$. Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 185°.

4-Methyl-2.6-dioxo-piperazin, Methyliminodiessigsäure-imid $C_5H_8O_2N_2$ = $CH_3\cdot N<{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}>NH$. *B.* Aus Methyliminodiessigsäurediamid beim Erhitzen im Vakuum auf ca. 200° (DUBSKY, *B.* **49**, 1039; FRANCHIMONT, D., *R.* **36**, 97; *C.* **1912** II, 1429). — Krystalle (aus Methanol). F: 105—106°. Leicht löslich in Aceton, löslich in heißem Chloroform und in Wasser, schwer löslich in Äther. — Das Nitrat liefert beim Kochen mit absol. Salpetersäure 1-Methyl-2.3.5.6-tetraoxo-piperazin (D.). — $C_5H_8O_2N_2$ + HCl. Nadeln. Verkohlt oberhalb 245° (F., D.). — $C_5H_8O_2N_2 + HNO_3$. Nadeln. Beginnt von 130° an sich zu zersetzen (D.; F., D.).

4-Äthyl-2.6-dioxo-piperazin, Äthyliminodiessigsäure-imid $C_6H_{10}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot N<{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}>NH$. *B.* Aus Äthyliminodiessigsäurediamid beim Erhitzen auf 250° unter 10 mm Druck (DUBSKY, BLUMER, *B.* **52**, 224). — Krystalle (aus Ligroin). F: 74°. — Das Nitrat liefert bei der Einw. von absol. Salpetersäure eine Verbindung $C_4H_5O_5N$ [Krystalle (aus Eisessig); zersetzt sich oberhalb 98°; zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol]. — $C_6H_{10}O_2N_2$ + HCl. Blättchen. — $C_6H_{10}O_2N_2 + HNO_3$. Nadeln. Bräunt sich bei 130°; F: 145—148°.

4-Phenyl-2.6-dioxo-piperazin, Phenyliminodiessigsäure-imid $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot N<{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}>NH$ *(S. 269).* *B.* Aus Phenyliminodiessigsäurediamid durch Erhitzen auf 250° unter 18 mm Druck (DUBSKY, *B.* **52**, 227). Aus N-Phenyl-glycinamid beim Erhitzen mit Chloracetamid auf 170° (D.). — Liefert bei der Einw. von absol. Salpetersäure unter Kühlung 4-[2.4-Dinitro-phenyl]-2.6-dioxo-piperazin (s. u.).

4-[2.4-Dinitro-phenyl]-2.6-dioxo-piperazin, 2.4-Dinitro-phenyliminodiessigsäure-imid $C_{10}H_8O_6N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N<{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}>NH$. *B.* Aus 4-Phenyl-2.6-dioxo-piperazin bei der Einw. von absol. Salpetersäure in der Kälte (DUBSKY, *B.* **52**, 228). — Gelb. Amorph. Beginnt bei 105° sich zu zersetzen. Leicht löslich in Aceton und Essigester, löslich in Methanol, Alkohol, Ligroin und heißem Eisessig, schwer löslich in Benzol und Chloroform, kaum in Äther und Wasser.

1.4-Diphenyl-2.6-dioxo-piperazin, Phenyliminodiessigsäure-anil $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot N<{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}>N\cdot C_6H_5$ *(S. 270).* *B.* Zur Bildung aus Phenyliminodiessigsäure-monoanilid bei der Einw. von Essigsäureanhydrid vgl. DUBSKY, *B.* **52**, 229. — Verhalten bei der Einw. von absol. Salpetersäure: D.

4-p-Tolyl-2.6-dioxo-piperazin, p-Tolyliminodiessigsäure-imid $C_{11}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}>NH$ *(S. 270).* F: 190—192° (DUBSKY, *B.* **52**, 230).

4-[x.x-Dinitro-4-methyl-phenyl]-2.6-dioxo-piperazin, [x.x-Dinitro-4-methyl-phenyl]-iminodiessigsäure-imid $C_{11}H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_2(CH_3)C_6H_2 \cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CO\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>NH$. *B.* Aus p-Tolyliminodiessigsäure-imid bei der Einw. von absol. Salpetersäure unter Eiskühlung (DUBSKY, *B.* **52**, 230). — Gelber Niederschlag. Beginnt bei 80° unter Zersetzung zu sintern; F: ca. 110° (Zers.).

4-Acetyl-2.6-dioxo-piperazin, Acetyliminodiessigsäure-imid $C_6H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CO\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>NH$. *B.* Aus Acetyliminodiessigsäurediamid bei der trocknen Destillation mit Sand und Glaspulver bei 230° unter 15—20 mm Druck (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 91; *C.* **1912** II, 1429). Aus Iminodiessigsäure-imid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (F., D.). — Krystalle (aus Methanol). F: 167—168°. Unlöslich in Benzol, Petroläther und Essigester. — Spaltet beim Erwärmen mit Kalilauge Ammoniak ab. Gibt beim Erhitzen mit absol. Salpetersäure 4-Nitro-2.6-dioxo-piperazin.

2.6-Dioxo-piperazin-essigsäure-(4)-amid, Triglykolamidsäure-imid-amid $C_6H_9O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CO\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>NH$. *B.* Aus Triglykolamidsäuretriamid durch Erhitzen auf 200—205° (DUBSKY, WENSINK, *B.* **49**, 1042). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 215—216°. — Das Nitrat liefert bei der Einw. von absol. Salpetersäure 2.3.5.6-Tetraoxo-piperazin-essigsäure-(1). — $C_6H_9O_3N_3 + HNO_3$. Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 128°.

2.6-Dioxo-piperazin-essigsäure-(4)-anilid, Triglykolamidsäure-imid-anilid $C_{12}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CO\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>NH$. *B.* Aus Triglykolamidsäure-diamid-anilid durch Erhitzen im Vakuum, zuerst auf 220—250°, dann auf 200—210° (DUBSKY, GRÄNACHER, *B.* **50**, 1706). — Blättchen (aus 80%igem Alkohol). F: 189—190°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol. Leicht löslich in verd. Säuren, sehr leicht in Alkalilaugen. — $C_{12}H_{13}O_3N_3 + HCl + H_2O$. Blättchen (aus Salzsäure). F: 190° bis 200° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. Spaltet beim Erhitzen Wasser und Chlorwasserstoff ab. — $C_{12}H_{13}O_3N_3 + HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus verd. Salpetersäure). Schmilzt explosionsartig bei 124°. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Salpetersäure.

2.6-Dioxo-piperazin-essigsäure-(4)-[2.4-dinitro-anilid] $C_{12}H_{11}O_7N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CO\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>NH$. *B.* Aus 2.6-Dioxo-piperazin-essigsäure-(4)-anilid bei der Einw. von absol. Salpetersäure unter Kühlung (DUBSKY, GRÄNACHER, *B.* **50**, 1708). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 225—226° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Färbt sich am Licht tiefer gelb.

4-Benzolsulfonyl-2.6-dioxo-piperazin $C_{10}H_{10}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CO\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>NH$ *(S. 270)*. Liefert beim Erwärmen mit absol. Salpetersäure eine bei 124—130° schmelzende Verbindung $C_{10}H_4O_{10}N_4S$ (?) (DUBSKY, BLUMER, *B.* **52**, 220).

4-Nitro-2.6-dioxo-piperazin $C_4H_5O_4N_3 = O_2N \cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CO\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>NH$. *B.* Aus Iminodiessigsäure-imid oder aus Acetyliminodiessigsäure-imid beim Eindampfen mit absol. Salpetersäure (FRANCHIMONT, DUBSKY, *R.* **36**, 89, 93; *C.* **1912** II, 1429). — Nadeln (aus Chloroform). Färbt sich beim Aufbewahren erst blau bezw. grün, dann schwarz. Löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Wasser eine Verbindung $C_8H_7O_5N_5$ (s. u.) (D., GRÄNACHER, *B.* **50**, 1687).

Verbindung $C_8H_7O_5N_5$, vielleicht $\begin{smallmatrix}H_2C \cdot N(NO) \cdot C{=\!=}C \cdot NH \cdot CH_2\\ | \quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \quad\quad\quad | \\OC{-}NH{-}CO \;\; OC \cdot NH \cdot CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 4-Nitro-2.6-dioxo-piperazin durch Kochen mit Wasser (DUBSKY, GRÄNACHER, *B.* **50**, 1687). — Blau. Amorph. Sehr schwer löslich in Pyridin und Ammoniak. Löslich in Kalilauge mit rotbraungelber Farbe; fällt auf Zusatz von Säuren wieder aus. Verändert sich beim Aufbewahren in alkal. Lösung.

5. ***4.5-Dioxo-3-methyl-pyrazolidin*** bezw. ***4.5(bezw. 3.4)-Dioxy-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol*** $C_4H_6O_2N_2 = \begin{smallmatrix}OC{-\!-}CH \cdot CH_3\\ | \quad\quad\quad | \\OC \cdot NH \cdot NH\end{smallmatrix}$ bezw. $\begin{smallmatrix}HO \cdot C{-\!-}C \cdot CH_3\\ \| \quad\quad\quad \| \\HO \cdot C \cdot NH \cdot N\end{smallmatrix}$ bezw. $\begin{smallmatrix}HO \cdot C{=\!=}C \cdot CH_3\\ | \quad\quad\quad | \\HO \cdot C{:}N \cdot NH\end{smallmatrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-3(bezw. 5)-methyl-pyrazolon-

(5 bezw. 3) mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 2660). — Krystalle (aus Wasser). F: 145°; gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Wasser ab, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 205—215°.

5-Oxo-4-imino-3-methyl-pyrazolidin $C_4H_7ON_3$ = $\begin{array}{l}HN:C\text{———}CH\cdot CH_3\\ \quad OC\cdot NH\cdot NH\end{array}$. Derivate, die sich nur von der desmotropen Form 4-Amino-5-oxy-3-methyl-pyrazol ableiten lassen, s. Syst. No. 3769; Derivate, die sich nur von der desmotropen Form 4-Amino-3-methyl-pyrazolon-(5) ableiten lassen, s. Syst. No. 3774.

1-Phenyl-5-oxo-4-imino-3-methyl-pyrazolidin bezw. **1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5)** $C_{10}H_{11}ON_3$ = $\begin{array}{l}HN:C\text{————}CH\cdot CH_3\\ \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2N\cdot HC\text{————}C\cdot CH_3\\ \qquad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 270*). Verhalten bei der Diazotierung: HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **84**, 534. Gibt mit 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol + Eisessig 1-Phenyl-4-[2-nitro-benzalamino]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3774), mit Zimtaldehyd das entsprechende Cinnamal-Derivat (H., R., *J. pr.* [2] **84**, 538); Verbindungen, die bei der Umsetzung mit Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin und Piperonal entstehen, s. u.

Verbindung $C_{41}H_{34}O_5N_6$. *B.* Aus salzsaurem 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) und Salicylaldehyd in absol. Alkohol (H., R., *J. pr.* [2] **84**, 539). — Gelbes Pulver. Schmilzt nicht bis 360°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Spaltet bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure Salicylaldehyd ab und geht in ein rotes, in Alkohol unlösliches Produkt über, das beim Kochen mit Alkalilaugen weiterhin Salicylaldehyd abgibt.

Verbindung $C_{44}H_{42}O_6N_6$. *B.* Aus salzsaurem 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) und Anisaldehyd in siedendem absolutem Alkohol (H., R., *J. pr.* [2] **84**, 542). — Gelbe, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 252°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Löslich in Alkalien mit orangegelber Farbe.

Verbindung $C_{44}H_{40}O_8N_6$. *B.* Aus salzsaurem 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) und Vanillin in siedendem absolutem Alkohol (H., R., *J. pr.* [2] **84**, 540). — Gelbes Pulver. Schmilzt nicht bis 360°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Verbindung $C_{44}H_{36}O_9N_6$. *B.* Aus salzsaurem 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) und Piperonal in siedendem absolutem Alkohol (H., R., *J. pr.* [2] **84**, 541). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 235°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Löslich in Alkalien mit orangegelber Farbe.

1-Phenyl-5-oxo-4-isovalerylimino-3-methyl-pyrazolidin bezw. **1-Phenyl-4-isovalerylamino-3-methyl-pyrazolon-(5)** $C_{15}H_{19}O_2N_3$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N:C\text{————}CH\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\qquad\qquad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot HC\text{————}C\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) mit isovaleriansaurem Natrium und Isovaleriansäureanhydrid auf 170° (Höchster Farbw., D. R. P. 238373; *C.* **1911** II, 1184; *Frdl.* **10**, 1140). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 230°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien.

1-Phenyl-5-oxo-4-benzimino-3-methyl-pyrazolidin bezw. **1-Phenyl-4-benzamino-3-methyl-pyrazolon-(5)** $C_{17}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\text{————}CH\cdot CH_3\\ \qquad\qquad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot HC\text{————}C\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von 1-Phenyl-4-benzamino-5-benzoyloxy-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3769) in alkoh. Kalilauge (AUWERS, *A.* **378**, 235). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 110—115° unter Wasser-Abgabe, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 183°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Ligroin und Benzol. Leicht löslich in Alkalilaugen.

1-Phenyl-4-imino-5-phenylimino-3-methyl-pyrazolidin $C_{16}H_{16}N_4$ = $\begin{array}{l}\quad HN:C\text{————}CH\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-4-amino-5-anilino-3-methyl-pyrazol, Syst. No. 3736.

1-Phenyl-5-oxo-4-imino-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. **1-Phenyl-4-amino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Amino-antipyrin** $C_{11}H_{13}ON_3$ = $\begin{matrix} HN{:}C & — & CH{\cdot}CH_3 \\ OC{\cdot}N(C_6H_5){\cdot}N{\cdot}CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N{\cdot}C & = & C{\cdot}CH_3 \\ OC{\cdot}N(C_6H_5){\cdot}N{\cdot}CH_3 \end{matrix}$ (*S. 273*). Gibt mit Formaldehyd und $NaHSO_3$ in heißem Wasser das Natriumsalz des 4-Sulfomethylamino-antipyrins (s. u.) (Höchster Farbw., D. R. P. 254711, 259503; *C.* **1913** I, 349, 1741; *Frdl.* **11**, 915, 917; *P. C. H.* **53**, 336); reagiert analog mit Acetaldehyd und Propionaldehyd (H. F., D. R. P. 259577; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 918). Liefert mit Phosgen in Toluol bei ca. 50° ein Additionsprodukt, das beim Kochen des Reaktionsgemisches in N.N'-Diantipyryl-harnstoff (S. 301) übergeht, und geringe Mengen eines gelben Öls, das durch Alkohol in Antipyrylurethan umgewandelt wird (Göttler, *B.* **48**, 1766). Kondensiert sich mit Isatin in alkoh. Lösung zu Isatin-antipyrylimid-(3) (Syst. No. 3774) (A. Meyer, *C. r.* **167**, 1072). — $C_{11}H_{13}ON_3 + HCl$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: Morgan, Reilly, *Soc.* **103**, 1502. — $C_{11}H_{13}ON_3 + HCN + Au(CN)_3$. Gelbbraune Blättchen. F: 196—198° (H. F., D. R. P. 276134; *C.* **1914** II, 183; *Frdl.* **12**, 866). Löslich in 120 Tln. Wasser.

1-Phenyl-5-oxo-4-methylimino-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. **4-Methylamino-antipyrin** $C_{12}H_{15}ON_3$ = $\begin{matrix} CH_3{\cdot}N{:}C & — & CH{\cdot}CH_3 \\ OC{\cdot}N(C_6H_5){\cdot}N{\cdot}CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-antipyrin mit Methylamin-Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 243197; *C.* **1912** I, 620; *Frdl.* **10**, 1141). Aus 4-[Methyl-formyl-amino]-antipyrin (Syst. No. 3774) durch Verseifung (H. F.). — Krystallmasse. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung.

1-Phenyl-5-oxo-4-sulfomethylimino-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. **4-Sulfomethylamino-antipyrin, Antipyrylamino-methansulfonsäure** $C_{12}H_{15}O_4N_3S$ = $\begin{matrix} HO_3S{\cdot}CH_2{\cdot}N{:}C & — & CH{\cdot}CH_3 \\ OC{\cdot}N(C_6H_5){\cdot}N{\cdot}CH_3 \end{matrix}$ [1]) bezw. desmotrope Form. — Natriumsalz $NaC_{12}H_{14}O_4N_3S$. *B.* Aus 4-Amino-antipyrin, Formaldehyd und $NaHSO_3$ in heißem Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 254711, 259503; *C.* **1913** I, 349, 1741; *Frdl.* **11**, 915, 917; *P. C. H.* **53**, 336). Krystalle (aus verd. Alkohol oder aus Methanol + Äther). F: 231—233° (Zers.) (H. F.). Löslich in 1 Tl. kaltem Wasser und in 10 Tln. Methanol, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme der Alkohole (H. F.). Reduziert Silbernitrat-Lösung (H. F.). Zerfällt in wäßr. Lösung allmählich in 4-Amino-antipyrin und formaldehydschwefligsaures Natrium (Tiffeneau, *C.* **1914** I, 1368). Beim Schütteln der wäßr. Lösung mit Benzaldehyd entsteht 4-Benzalamino-antipyrin (Ti.). Die wäßr. Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid eine vorübergehende Dunkelfärbung, mit mehr Eisenchlorid eine dunkelbraune, nach einiger Zeit in Kirschrot übergehende Färbung (H. F.). Wird unter der Bezeichnung Melubrin als Antipyreticum und Antineuralgicum verwendet (H. F., *P. C. H.* **53**, 336).

1-Phenyl-5-oxo-4-[α-sulfo-äthylimino]-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. **α-Antipyrylamino-äthan-α-sulfonsäure** $C_{13}H_{17}O_4N_3S$ = $\begin{matrix} HO_3S{\cdot}CH(CH_3){\cdot}N{:}C & — & CH{\cdot}CH_3 \\ OC{\cdot}N(C_6H_5){\cdot}N{\cdot}CH_3 \end{matrix}$ [1]) bezw. desmotrope Form. — Natriumsalz. *B.* Aus 4-Amino-antipyrin, Acetaldehyd und $NaHSO_3$ in heißem Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 259577; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 918). Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Methanol, schwerer in Chloroform, unlöslich in Äther, Aceton und Benzol.

1-Phenyl-5-oxo-4-[α-sulfo-propylimino]-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. **α-Antipyrylamino-propan-α-sulfonsäure** $C_{14}H_{19}O_4N_3S$ = $\begin{matrix} HO_3S{\cdot}CH(C_2H_5){\cdot}N{:}C & — & CH{\cdot}CH_3 \\ OC{\cdot}N(C_6H_5){\cdot}N{\cdot}CH_3 \end{matrix}$ [1]) bezw. desmotrope Form. — Natriumsalz. *B.* Aus 4-Amino-antipyrin, Propionaldehyd und $NaHSO_3$ in heißem Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 259577; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 918). Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°; zersetzt sich bei 130°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und in heißem Chloroform.

1-Phenyl-5-oxo-4-isovalerylimino-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. **4-Isovaleryl-amino-antipyrin** $C_{16}H_{21}O_2N_3$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2CH{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}N{:}C & — & CH{\cdot}CH_3 \\ OC{\cdot}N(C_6H_5){\cdot}N{\cdot}CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-antipyrin mit Isovaleriansäure und Phosphortrichlorid auf 125° (Knoll & Co., D. R. P. 227013; *C.* **1910** II, 1346; *Frdl.* **10**, 1139). Aus

[1]) Vgl. dazu Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

1-Phenyl-4-isovalerylamino-3-methyl-pyrazolon-(5) (S. 299) und Dimethylsulfat in siedendem Benzol (Höchster Farbw., D. R. P. 238373; *C.* **1911** II, 1184; *Frdl.* **10**, 1140). Durch Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-4-isovalerylamino-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3712), von 1-Phenyl-4-isovalerylamino-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3769) und von 1-Phenyl-4-isovalerylamino-5-isovaleryloxy-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3769) mit Methyljodid im Rohr auf 100° und Erwärmen der Reaktionsprodukte mit Soda-Lösung (H. F.). — Bitter schmeckende Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 203° (K. & Co.; H. F.). Leicht löslich in Methanol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Benzol (K. & Co.). — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine blutrote, mit Silbernitrat eine braune Färbung (K. & Co.).

1-Phenyl-5-oxo-4-[α-brom-isovalerylimino]-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. **4-[α-Brom-isovalerylamino]-antipyrin** $C_{16}H_{20}O_2N_3Br$ = $(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot N:C$——$CH \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Erwärmen von 4-Amino-antipyrin mit α-Brom-isovalerylbromid (Knoll & Co., D. R. P. 227013; *C.* **1910** II, 1346; *Frdl.* **10**, 1139). Beim Behandeln von 1-Phenyl-4-[α-brom-isovaleryl-amino]-5-[α-brom-isovaleryloxy]-3-methyl-pyrazol mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 238373; *C.* **1911** II, 1184; *Frdl.* **10**, 1140). — Blättchen (aus Alkohol). F: 206° (Zers.) (K. & Co.), 206° (H. F.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Ligroin und Benzol, leichter in heißem Alkohol (K. & Co.). Löslich in verd. Säuren (H. F.). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine gelbe Färbung (K. & Co.).

1-Phenyl-5-oxo-4-[carbäthoxy-imino]-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. **4-[Carbäthoxy-amino]-antipyrin, Antipyrylurethan** $C_{14}H_{17}O_3N_3$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N:C$——$CH \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form *(S. 274)*. Prismen (aus Alkohol). F: 206—207° (Göttler, *B.* **48**, 1766).

Bis-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)]-harnstoff bezw. **N.N'-Diantipyryl-harnstoff** $C_{23}H_{24}O_3N_6$ = $OC[N:C$——$CH \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3]_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf 4-Amino-antipyrin in Toluol bei 50° und nachfolgendes Kochen des Reaktionsgemisches (Göttler, *B.* **48**, 1766). — Krystalle (aus Methanol). F: 259° bis 260°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aceton und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Sehr leicht löslich in Natriumjodid-Lösung. — Liefert mit Diäthylmalonylchlorid in Chloroform auf dem Wasserbad 1.3-Diantipyryl-5.5-diäthyl-barbitursäure (Syst. No. 3774). Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 170° bis 175° N-Phenyl-N.N'-diantipyryl-harnstoff (Syst. No. 3774); N-Phenyl-N.N'-diantipyryl-harnstoff entsteht auch neben einer bei 158° schmelzenden Verbindung (ziegelrote Nadeln aus Alkohol) beim Erhitzen von N.N'-Diantipyryl-harnstoff mit Phenylhydrazin auf 190° bis 195°. Beim Erhitzen mit p-Phenetidin auf 180° entsteht neben N-[4-Äthoxy-phenyl]-N.N'-di-antipyryl-harnstoff eine bei 208—209° schmelzende Verbindung (Krystalle aus Alkohol). — Physiologische Wirkung: G., *B.* **48**, 1769. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßriger oder sehr schwach mineralsaurer Lösung eine tiefrote Färbung. Beim Erwärmen mit Millons Reagens tritt erst Gelbfärbung, dann Rotfärbung und Abscheidung eines schmutzigroten Niederschlags auf. — $2C_{23}H_{24}O_3N_6 + 3HI$. Krystalle (aus Eisessig). F: 210—211°. — $2C_{23}H_{24}O_3N_6 + 3HI + 2C_2H_6O$. Olivgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226°. Verwittert an der Luft und wird dabei kupferrot.

1-Phenyl-5-oxo-4-sulfimino-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. **4-Sulfamino-antipyrin, Antipyrylsulfamidsäure** $C_{11}H_{13}O_4N_3S$ = $HO_3S \cdot N:C$——$CH \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form *(S. 276)*. Überführung in Quecksilber-Verbindungen: Givaudan, Scheitlin, D. R. P. 261081, 261082, 266578; *C.* **1913** II, 192, 1783; *Frdl.* **11**, 1118, 1119, 1120; Schweiz. Serum- u. Impfinst., D. R. P. 307893; *C.* **1918** II, 693; *Frdl.* **13**, 984.

Diacetyl-mono-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon] bezw. **Diacetyl-mono-antipyrylhydrazon ([Antipyrin-4-azo]-methyläthylketon)** $C_{15}H_{18}O_2N_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3):N \cdot N:C$——$CH \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Antipyrin-diazoniumchlorid-(4) auf Methylacetylaceton bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (Morgan, Reilly, *Soc.* **103**, 816). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 199—200°. Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, schwerer in anderen Lösungsmitteln. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in absol. Alkohol und bei Gegenwart von 1 Mol Natriumäthylat in absol. Alkohol: M., R., *Soc.* **103**, 1495.

Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon]-(1) bezw. **Antipyrin-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2)** $C_{21}H_{19}ON_5$, Formel I bezw. II. *B.* Aus Antipyrin-diazoniumchlorid-(4) und β-Naphthylamin in wäßrig-

I. $C_{10}H_6(:NH):N\cdot N:C\begin{matrix}\text{———}CH\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$ II. $C_{10}H_6(NH_2)\cdot N:N\cdot C\begin{matrix}\text{===}C\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$

alkoholischer Salzsäure (MORGAN, REILLY, *Soc.* **103**, 814). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 235°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leichter in Pyridin, unlöslich in Wasser. Absorptionsspektrum der freien Base und des Hydrochlorids in absol. Alkohol: M., R., *Soc.* **103**, 1502. — $C_{21}H_{19}ON_5 + HCl$. Blauschwarze, bronzeglänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 185° (M., R., *Soc.* **103**, 814). Schwer löslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Pyridin.

Naphthochinon-(1.2)-äthylimid-(2)-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon]-(1) bezw. **Antipyrin-⟨4 azo 1⟩-[N-äthyl-naphthylamin-(2)]** $C_{23}H_{23}ON_5 = C_2H_5\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot N:C\begin{matrix}\text{———}CH\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C\begin{matrix}\text{===}C\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Antipyrin-diazoniumchlorid-(4) und Äthyl-β-naphthyl-amin in verd. Alkohol (MORGAN, REILLY, *Soc.* **103**, 1500). — Rote Tafeln (aus Methanol). F: 186°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht in Benzol, leicht in Alkohol und Pyridin. Absorptionsspektrum der freien Base und des Hydrochlorids in absol. Alkohol: M., R., *Soc.* **103**, 1502. — $C_{23}H_{23}ON_5 + HCl$. Dunkelblaue, bronzeglänzende Krystalle. Zersetzt sich bei 135—140°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure mit violettroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol in Blau übergeht.

Pentantrion-(2.3.4)-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon]-(3) bezw. **Pentantrion-(2.3.4)-antipyrylhydrazon-(3)** (**[Antipyrin-4-azo]-acetylaceton**) $C_{16}H_{18}O_3N_4 = (CH_3\cdot CO)_2C:N\cdot N:C\begin{matrix}\text{———}CH\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Antipyrin-diazoniumchlorid-(4) und Acetylaceton bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (MORGAN, REILLY, *Soc.* **103**, 815). — Orangerote Schuppen und Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182° (M., R., *Soc.* **103**, 815). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter in anderen organischen Lösungsmitteln (M., R., *Soc.* **103**, 815). Löslich in verd. Natronlauge (M., R., *Soc.* **103**, 1494). Absorptionsspektrum in absol. Alkohol und bei Gegenwart von 1 Mol Natriumäthylat in absol. Alkohol: M., R., *Soc.* **103**, 1495. — Natriumsalz. Orangebraune Tafeln. Zersetzt sich bei 215—220° (M., R., *Soc.* **103**, 1495). Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrichlorid eine rote Färbung, mit Kupfersulfat einen olivgrünen Niederschlag (M., R., *Soc.* **103**, 815).

Methylphenyltriketon-ms-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon] bezw. **Methylphenyltriketon-ms-antipyrylhydrazon** (**[Antipyrin-4-azo]-benzoylaceton**) $C_{21}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):N\cdot N:C\begin{matrix}\text{———}CH\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Antipyrin-diazoniumchlorid-(4) und Benzoylaceton bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (MORGAN, REILLY, *Soc.* **103**, 1496). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 142—143°. Sehr leicht löslich in Pyridin und Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Absorptionsspektrum in absol. Alkohol und bei Gegenwart von 1 Mol Natriumäthylat in absol. Alkohol: M., R.

α.β-Dioxo-buttersäure-äthylester-α-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon] bezw. **α.β-Dioxo-buttersäure-äthylester-α-antipyrylhydrazon** (**[Antipyrin-4-azo]-acetessigsäureäthylester**) $C_{17}H_{20}O_4N_4 = CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot N:C\begin{matrix}\text{———}CH\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Antipyrin-diazoniumchlorid-(4) und Acetessigester bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (MORGAN, REILLY, *Soc.* **103**, 816). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Essigester, leichter in Chloroform und anderen Lösungsmitteln. Absorptionsspektrum in absol. Alkohol und bei Gegenwart von 1 Mol Natriumäthylat in absol. Alkohol: M., R., *Soc.* **103**, 1497.

Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6)-imid-(2)-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon]-(1) bezw. Antipyrin-⟨4 azo 1⟩-[naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{21}H_{19}O_4N_5S$, Formel I bezw. II. *B.* Aus Antipyrin-diazoniumchlorid-(4)

I. $C_{10}H_5(:NH)(SO_3H):N\cdot N:C\overline{\qquad}CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ II. $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H)\cdot N:N\cdot C\!=\!=\!C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$

und in Wasser suspendierter Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (MORGAN, REILLY, *Soc.* **103**, 1501). — Rotbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). Gibt mit Alkalien gelbe, mit Säuren dunkelblaue Salze. Absorptionsspektrum der freien Verbindung und des Hydrochlorids in 90%igem Alkohol: M., R.

1-p-Tolyl-5-oxo-4-sulfomethylimino-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. 1-p-Tolyl-4-sulfomethylamino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{17}O_4N_3S$ = $HO_3S\cdot CH_2\cdot N:C\overline{\qquad}CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\cdot CH_3$ [1]) bezw. desmotrope Form. — Natriumsalz. *B.* Aus 1-p-Tolyl-4-amino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) *(Hptw., S. 278)*, Formaldehyd und $NaHSO_3$ in heißem Wasser (Höchster Farbw., D.R.P. 254711, 259503; *C.* **1913** I, 349, 1741; *Frdl.* **11**, 915, 917). Krystalle (aus Chloroform). Sintert bei 120°, zersetzt sich bei 125°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol und Chloroform.

2-Äthyl-1-p-tolyl-5-oxo-4-sulfomethylimino-3-methyl-pyrazolidin bezw. 2-Äthyl-1-p-tolyl-4-sulfomethylamino-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{19}O_4N_3S$ = $HO_3S\cdot CH_2\cdot N:C\overline{\qquad}CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\cdot C_2H_5$ [1]) bezw. desmotrope Form. — Natriumsalz. *B.* Aus 2-Äthyl-1-p-tolyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) *(Hptw., S. 278)*, Formaldehyd und $NaHSO_3$ in heißem Wasser (Höchster Farbw., D.R.P. 263458; *C.* **1913** II, 830; *Frdl.* **11**, 918). Krystalle (aus Chloroform). Sintert bei 90°, schmilzt unscharf bei 100°, zersetzt sich bei 118°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und in heißem Essigester, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Äther.

1-[4-Äthoxy-phenyl]-5-oxo-4-imino-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. 1-[4-Äthoxy-phenyl]-4-amino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{17}O_2N_3$ = $HN:C\overline{\qquad}CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. $H_2N\cdot C\!=\!=\!C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[4-Äthoxy-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) *(Hptw., S. 43)* durch Nitrosierung und nachfolgende Reduktion (Höchster Farbw., D.R.P. 254711; *C.* **1913** I, 349; *Frdl.* **11**, 915). — F: 132—133°.

1-[4-Äthoxy-phenyl]-5-oxo-4-sulfomethylimino-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. 1-[4-Äthoxy-phenyl]-4-sulfomethylamino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{19}O_5N_3S$ = $HO_3S\cdot CH_2\cdot N:C\overline{\qquad}CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot CH_3$ [1]) bezw. desmotrope Form. — Natriumsalz. *B.* Aus 1-[4-Äthoxy-phenyl]-4-amino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), Formaldehyd und $NaHSO_3$ in heißem Wasser (Höchster Farbw., D.R.P. 254711, 259503; *C.* **1913** I, 349, 1741; *Frdl.* **11**, 915, 917). Wasserhaltige Krystalle. Schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 113—115°, zersetzt sich bei 133—135°. Sehr leicht löslich in Wasser sowie in warmem Alkohol und Chloroform.

2-Äthyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-5-oxo-4-imino-3-methyl-pyrazolidin bezw. 2-Äthyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{19}O_2N_3$ = $HN:C\overline{\qquad}CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2-Äthyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) (S. 207) durch Nitrosierung und nachfolgende Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 263458; *C.* **1913** II, 830; *Frdl.* **11**, 918). — F: 67°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2-Äthyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-5-oxo-4-sulfomethylimino-3-methyl-pyrazolidin bezw. 2-Äthyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-4-sulfomethylamino-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{15}H_{21}O_5N_3S$ = $HO_3S\cdot CH_2\cdot N:C\overline{\qquad}CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot C_2H_5$ [1]) bezw. desmotrope Form. — Natriumsalz. *B.* Aus 2-Äthyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5), Form-

[1]) Vgl. dazu Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

aldehyd und $NaHSO_3$ in heißem Wasser (Höchster Farbw., D.R.P. 263458; *C.* **1913** II, 830; *Frdl.* **11**, 918). Krystalle (aus Chloroform). Sintert von 70° an, schmilzt unscharf bei 98°, zersetzt sich bei 115°. Sehr leicht löslich in Wasser und Methanol, ziemlich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther.

1-[3-Amino-phenyl]-5-oxo-4-imino-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. **1-[3-Amino-phenyl]-4-amino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)** $C_{11}H_{14}ON_4$ = $\begin{matrix} HN:C & \text{———} & CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2) & \cdot & N\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C & \text{===} & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2) & \cdot & N\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 1-[3-Nitro-phenyl]-4-nitro-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) mit Zinn und Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **378**, 309). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170°. Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{11}H_{14}ON_4 + 2HCl$. Krystalle. F: 245°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diacetylderivat $C_{15}H_{18}O_3N_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot N:C & \text{———} & CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3) & \cdot & N\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MICHAELIS, *A.* **378**, 310). — Krystalle (aus Wasser). F: 273°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

1-[4-Amino-phenyl]-5-oxo-4-imino-2.3-dimethyl-pyrazolidin bezw. **1-[4-Amino-phenyl] - 4 - amino - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5)** $C_{11}H_{14}ON_4$ = $\begin{matrix} HN:C & \text{———} & CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2) & \cdot & N\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C & \text{===} & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2) & \cdot & N\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) mit Zinn und Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **378**, 339). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 179° (M., *A.* **380**, 342). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

Diacetylderivat $C_{15}H_{18}O_3N_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot N:C & \text{———} & CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3) & \cdot & N\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Behandlung der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MICHAELIS, *A.* **378**, 339). — Nadeln (aus Alkohol). F: 291°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Zeigt keine antipyretische Wirkung (BAYER & Co., *A.* **378**, 340).

1 - [4 - Amino - phenyl] - 4 - imino - 5 - thion - 2.3 - dimethyl - pyrazolidin bezw. **1 - [4 - Amino - phenyl] - 4 - amino - 2.3 - dimethyl - pyrazolthion - (5)** $C_{11}H_{14}N_4S$ = $\begin{matrix} HN:C & \text{———} & CH\cdot CH_3 \\ SC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2) & \cdot & N\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C & \text{===} & C\cdot CH_3 \\ SC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2) & \cdot & N\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) mit Zinn und Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **378**, 346). — Gelbliche Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol + Petroläther). Wird bei längerem Erhitzen auf 110—120° wasserfrei. F: 207°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

Diacetylderivat $C_{15}H_{18}O_2N_4S$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot N:C & \text{———} & CH\cdot CH_3 \\ SC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3) & \cdot & N\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 273° (MICHAELIS, *A.* **378**, 347). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

6. ***2.5-Dioxo-4-methyl-imidazolidin, Lactam der α-Ureido-propionsäure, 5-Methyl-hydantoin*** $C_4H_6O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$.

a) ***In wäßr. Lösung linksdrehendes 5-Methyl-hydantoin*** $C_4H_6O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. Entspricht sterisch dem natürlichen Alanin (Ergw. Bd. III/IV, S. 489). — *B.* Beim Kochen von linksdrehender α-Ureido-propionsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 490) mit verd. Salzsäure (DAKIN, *Soc.* **107**, 439). — Krystalle (aus Wasser). F: 175—177°. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —50,6° (Wasser; p = 2,8). — Wird durch verd. Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur schnell racemisiert.

In Acetonlösung linksdrehendes 3-Phenyl-5-methyl-hydantoin $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot HC—NH$ / $OC \cdot N(C_6H_5)$ >CO. *B.* Aus rechtsdrehender α-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 235) beim Kochen mit 20%iger Salzsäure (WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 190). — Nadeln. F: 178°. α_D^{20}: —0,20° (0,2031 g in 5,0988 g Aceton; l = 5 cm), +0,06° (0,2700 g in 5,0410 g 0,5 n-Natronlauge; l = 5 cm).

In Acetonlösung linksdrehendes 3-α-Naphthyl-5-methyl-hydantoin $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot HC—NH$ / $OC \cdot N(C_{10}H_7)$ >CO. *B.* Aus rechtsdrehender α-[ω-α-Naphthyl-ureido]-propionsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 527) beim Kochen mit 20%iger Salzsäure (WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 191). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 166°. α_D^{20}: —0,42° (0,2504 g in 5,2367 g Aceton; l = 5 cm). — Geht bei mehrtägiger Einw. von kalter verdünnter Natronlauge in inakt. α-[ω-α-Naphthyl-ureido]-propionsäure über.

b) ***Inaktives 5-Methyl-hydantoin*** $C_4H_6O_2N_2$ = $CH_3 \cdot HC \cdot NH$ / $OC \cdot NH$ >CO *(S. 279). B.* {Aus Carbaminyl-dl-alanin . . . . beim Eindampfen mit Salzsäure . . . . (ANDREASCH, *M.* **23**, 807}; DAKIN, *Soc.* **107**, 439; WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 189). Beim Behandeln von 5-Methyl-2-thio-hydantoin mit Quecksilberoxyd (KOMATSU, *C.* **1911** II, 537). — F: 150° (D.), 155° bis 156° (W.).

5-Oxo-2-imino-4-methyl-imidazolidin, 5-Methyl-hydantoin-imid-(2), „Alakreatinin" $C_4H_7ON_3$ = $CH_3 \cdot HC \cdot NH$ / $OC \cdot NH$ >C:NH bezw. desmotrope Formen *(S. 280). B.* Bei der Reduktion von 2-Benzolazo-4(bezw. 5)-methyl-imidazol (S. 232) mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 252; vgl. a. F., *Soc.* **117** [1920], 670). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz: 222—223° (korr.) (F., P.). — Gibt mit kalter alkalischer Permanganat-Lösung eine grüne Färbung (F., P.). — $C_4H_7ON_3$ + HCl. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 202—203° (korr.) (F., P.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_4H_7ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 200°; F: 212° (korr.; Zers.) (F., P.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

5-Oxo-2-phenylimino-4-methyl-imidazolidin, 5-Methyl-hydantoin-anil-(2) $C_{10}H_{11}ON_3$ = $CH_3 \cdot HC \cdot NH$ / $OC \cdot NH$ >C:N·C_6H_5 bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. FARGHER, *Soc.* **117** [1920], 671. — *B.* Bei der Reduktion von 5(bezw. 4)-Benzolazo-4(bezw. 5)-methyl-imidazol (S. 232) mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure (F., PYMAN, *Soc.* **115**, 255). — Tafeln (aus Wasser). F: 265° (korr.) (F., P.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in verd. Natronlauge (F., P.). — Wird durch konz. Salzsäure bei 170° in Ammoniak und eine nicht näher untersuchte Base (Hydrochlorid: Tafeln aus Alkohol; F: 280° [korr.]) gespalten (F., P.). — Gibt mit alkal. Permanganat-Lösung eine grüne Färbung (F., P.). — Hydrochlorid. Tafeln (aus Alkohol). F: 206—208° (korr.) (F., P.). Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol sowie in konz. Salzsäure. — Natriumsalz. Nadeln (F., P.). Wird durch Kohlendioxyd zersetzt.

1-Phenyl-2.5-dioxo-4-methyl-imidazolidin, 3-Phenyl-5-methyl-hydantoin $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot HC—NH$ / $OC \cdot N(C_6H_5)$ >CO *(S. 280). B.* {Bei teilweisem Eindampfen einer Lösung von Anilinoformyl-dl-alanin . . . . *B.* **41**, 2500}; WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 189). — F: 178°.

1-α-Naphthyl-2.5-dioxo-4-methyl-imidazolidin, 3-α-Naphthyl-5-methyl-hydantoin $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot HC—NH$ / $OC \cdot N(C_{10}H_7)$ >CO. *B.* Beim Kochen von inakt. α-[ω-α-Naphthyl-ureido]-propionsäure mit 20%iger Salzsäure (WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 190). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179—180°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

5-Oxo-2-thion-4-methyl-imidazolidin, 5-Methyl-2-thio-hydantoin $C_4H_6ON_2S$ = $CH_3 \cdot HC \cdot NH$ / $OC \cdot NH$ >CS. *B.* Aus α-Methyl-ω-acetyl-thiohydantoinsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 496) (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 474) und aus 1-Acetyl-5-methyl-2-thio-hydantoin (S. 306) (JOHNSON, *J. biol. Chem.* **11**, 100; vgl. KOMATSU, *C.* **1911** II, 537) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure. — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 161° (J.), 158—159° (WH., N., J.), 158° (K.). Leicht löslich in Äther und Benzol (K.), in siedendem Wasser (K.; WH., N., J.) und in siedendem Alkohol (WH., N., J.) sowie in Alkalilaugen (K.). — Liefert beim Behandeln

mit Quecksilberoxyd 5-Methyl-hydantoin (K.). — Physiologische Wirkung: LEWIS, *J. biol. Chem.* **14**, 251. — Gibt mit wäßr. Lösungen von Phosphorwolframsäure und von Phosphorwolframsäure + Phosphormolybdänsäure blaue Färbungen (L., NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 369).

1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-methyl-imidazolidin, 3-Phenyl-5-methyl-2-thio-hydantoin $C_{10}H_{10}ON_2S = \begin{matrix} CH_3\cdot HC—NH \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}\!>\!CS$ *(S. 285)*. *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl auf dl-Alanin-äthylester bei gewöhnlicher Temperatur (JOHNSON, TICKNOR, *Am. Soc.* **40**, 645). — F: 183,5—184,5° (J., T.). — $Hg(NO_2)(C_{10}H_9ON_2S) + 2H_2O$. Grünlichgrau (RÂY, GUHA, *Soc.* **115**, 265).

3-Acetyl-5-oxo-2-thion-4-methyl-imidazolidin, 1-Acetyl-5-methyl-2-thio-hydantoin $C_6H_8O_2N_2S = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ OC—NH \end{matrix}\!>\!CS$. *B.* Durch Erwärmen von dl-Alanin oder Acetyl-dl-alanin mit Ammoniumrhodanid, Acetanhydrid und Eisessig (JOHNSON, *J. biol. Chem.* **11**, 99, 101; *Am.* **49**, 69; J., NICOLET, *Am.* **49**, 203; vgl. a. KOMATSU, *C.* **1911** II, 537). — Prismen (aus Alkohol). F: 166° (J.; J., N.), 164—165° (K.). Leicht löslich in heißem Wasser (K.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 5-Methyl-2-thio-hydantoin (K.; J.). — Über ein Bariumsalz vgl. K.

3-Benzoyl-5-oxo-2-thion-4-methyl-imidazolidin, 1-Benzoyl-5-methyl-2-thio-hydantoin $C_{11}H_{10}O_2N_2S = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \\ OC—NH \end{matrix}\!>\!CS$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoyl-dl-alanin mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **35**, 1135). Aus 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon-(5) (Syst. No. 4279) beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid, Acetanhydrid und etwas Eisessig (J., Sc., *Am. Soc.* **35**, 1142). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°.

4. Dioxo-Verbindungen $C_5H_8O_2N_2$.

1. ***2.6-Dioxo-4-methyl-hexahydropyrimidin, 4-Methyl-hydrouracil*** $C_5H_8O_2N_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH(CH_3)\cdot NH \\ CO—NH \end{matrix}\!>\!CO$ *(S. 287)*. *B.* Beim Erhitzen von Crotonsäureäthylester mit Harnstoff und Alkohol auf 150° (PHILIPPI, SPENNER, *M.* **36**, 103). — F: 218—220°.

2. ***2.4-Dioxo-5-methyl-hexahydropyrimidin, 5-Methyl-hydrouracil, Hydrothymin*** $C_5H_8O_2N_2 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CO—NH \\ CH_2\cdot NH \end{matrix}\!>\!CO$.

1-Phenyl-2.4-dioxo-5-methyl-hexahydropyrimidin, 3-Phenyl-5-methyl-hydrouracil $C_{11}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CO—NH \\ CH_2\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}\!>\!CO$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 308.

3. ***3.6-Dioxo-2-methyl-piperazin, Lactam des Glycylalanins,*** Cycloalanylglycin $C_5H_8O_2N_2 = HN\!<\!\begin{matrix} CO\cdot CH(CH_3) \\ CH_2—CO \end{matrix}\!>\!NH$.

a) Lactam des Glycyl-d-alanins *(S. 287)*. *B.* In geringer Menge bei der Hydrolyse von Canton-Seide, New-Chwang-Seide und Tussah-Seide mit rauchender Salzsäure bei 20° (ABDERHALDEN, SUWA, *H.* **66**, 15).

b) Lactam des Glycyl-dl-alanins *(S. 287)*. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen d-Alanin und Glykokoll mit Glycerin auf 170° (MAILLARD, *A. ch.* [9] **4**, 228, 231, 236). Beim Erhitzen von dl-Alanyl-glycin-äthylester mit alkoh. Ammoniak (HEIMROD, *B.* **47**, 344). In geringer Menge beim Behandeln von dl-α-Brom-propionyl-glycinamid mit 25%-igem Ammoniak (BERGELL, *H.* **97**, 296). — F: 229° (korr.; Zers.) (im zugeschmolzenen Röhrchen; Bad 200—205°) (M.). — Elektrolytische Reduktion: H.

4. ***2.5-Dioxo-4-äthyl-imidazolidin, Lactam der α-Ureido-buttersäure, 5-Äthyl-hydantoin*** $C_5H_8O_2N_2 = \begin{matrix} C_2H_5\cdot HC\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix}\!>\!CO$ *(S. 288)*. *B.* Bei 1-stündigem Kochen von inakt. α-Ureido-buttersäure mit 10%iger Salzsäure (WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 192). — F: 121—122°.

1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-äthyl-imidazolidin, 3-Phenyl-5-äthyl-2-thiohydantoin $C_{11}H_{12}ON_2S = \begin{matrix} C_2H_5\cdot HC\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!CS$. *B.* Durch Erhitzen von α-amino-buttersaurem Kalium mit Phenylsenföl in verd. Alkohol und nachfolgendes Eindampfen mit Salzsäure (Brautlecht, *J. biol. Chem.* **10**, 143). — Tafeln (aus Alkohol). F: 190—192°. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Löslich in Alkalilaugen, schwer löslich in verd. Salzsäure.

5. ***2.5-Dioxo-4.4-dimethyl-imidazolidin, Lactam der α-Ureido-isobuttersäure, 5.5-Dimethyl-hydantoin*** $C_5H_8O_2N_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 289). B.* Aus α-Ureido-isobuttersäure beim Kochen mit $10^0/_0$iger Salzsäure (West, *J. biol. Chem.* **34**, 192). — F: 175—176°.

3-Phenyl-2.5-dioxo-4.4-dimethyl-imidazolidin, 1-Phenyl-5.5-dimethyl-hydantoin $C_{11}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot N(C_6H_5) \\ OC\text{——}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 308.

1-o-Tolyl-2.5-dioxo-4.4-dimethyl-imidazolidin, 3-o-Tolyl-5.5-dimethyl-hydantoin $C_{12}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C\text{————}NH \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Beim Behandeln von 3-o-Tolyl-5.5-dimethyl-thiohydantoin (S. 308) mit Brom in verd. Alkohol (Bailey, McPherson, *Am. Soc.* **38**, 2526). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 172°.

3-Amino-2.5-dioxo-4.4-dimethyl-imidazolidin, 1-Amino-5.5-dimethyl-hydantoin $C_5H_9O_2N_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot N(NH_2) \\ OC\text{——}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus α-[2.4-Dioxo-5.5-dimethyl-imidazolidyl-(1)-amino]-isobuttersäureäthylester (s. u.) bei 4-stündigem Erhitzen mit $50^0/_0$iger Schwefelsäure auf 110° (Bailey, Read, *Am. Soc.* **37**, 1891). Durch Erhitzen von 1-Benzal-amino-5.5-dimethyl-hydantoin (s. u.) mit Schwefelsäure (B., R., *Am. Soc.* **37**, 1893).— Prismen (aus Essigester). F: 170°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Reduziert Bromwasser, Permanganat-Lösung und Quecksilberoxyd.

1-Benzalamino-5.5-dimethyl-hydantoin $C_{12}H_{13}O_2N_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot N(N\!:\!CH\cdot C_6H_5) \\ OC\text{————}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von 1-Amino-5.5-dimethyl-hydantoin mit Benzaldehyd (Bailey, Read, *Am. Soc.* **37**, 1892). Aus α-Benzalhydrazino-isobuttersäure und Kaliumcyanat in Eisessig (B., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

1-Benzamino-5.5-dimethyl-hydantoin $C_{12}H_{13}O_3N_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot N(NH\cdot CO\cdot C_6H_5) \\ OC\text{————}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 1-Amino-5.5-dimethyl-hydantoin und Benzoylchlorid in siedendem Essigester (Bailey, Read, *Am. Soc.* **37**, 1892). — Krystalle (aus Wasser). F: 241°.

α-[2.4-Dioxo-5.5-dimethyl-imidazolidyl-(1)-amino]-isobuttersäure, 1-[(α-Carboxy-isopropyl)-amino]-5.5-dimethyl-hydantoin $C_9H_{15}O_4N_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot N[NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H] \\ OC\text{————}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit starker Kalilauge auf dem Wasserbad (Bailey, Read, *Am. Soc.* **37**, 1891). — Tafeln (aus Wasser). F: 192,5°; zersetzt sich oberhalb 200°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und heißem Wasser, ziemlich schwer in Chloroform und Äther, schwer in Benzol.

Äthylester, 1-[(α-Carbäthoxy-isopropyl)-amino]-5.5-dimethyl-hydantoin $C_{11}H_{19}O_4N_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot N[NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5] \\ OC\text{————}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus α.α'-Hydrazoisobuttersäure-diäthylester *(Hptw. Bd. IV, S. 560)* und Kaliumcyanat in Eisessig (Bailey, Read, *Am. Soc.* **37**, 1889). — Tafeln (aus $50^0/_0$igem Alkohol). F: 104—105°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit starker Kalilauge die freie Säure (s. o.), beim Erhitzen mit $50^0/_0$iger Schwefelsäure 1-Amino-5.5-dimethyl-hydantoin. Liefert beim Behandeln mit Brom in verd. Alkohol oder verd. Essigsäure eine Verbindung $C_{22}H_{36}O_8N_6$ (?) (Öl; D: 1,0524), die sich beim Erhitzen auf 110° unter vermindertem Druck zersetzt und dabei anscheinend 5.5-Dimethyl-hydantoin liefert.

α-[2.4-Dioxo-5.5-dimethyl-imidazolidyl-(1)-nitrosamino]-isobuttersäure, 1-[(α-Carboxy-isopropyl)-nitrosamino]-5.5-dimethyl-hydantoin $C_9H_{14}O_5N_4$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2C\cdot N[N(NO)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H] \\ OC\text{———————}NH\end{array}\!\!>CO$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit starker Kalilauge auf dem Wasserbad (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **37**, 1891). — Tafeln (aus Wasser). F: 165° (Zers.). Löslich in Alkohol, Essigester, Äther und Wasser.

Äthylester, 1-[(α-Carbäthoxy-isopropyl)-nitrosamino]-5.5-dimethyl-hydantoin $C_{11}H_{18}O_5N_4$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2C\cdot N[N(NO)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5] \\ OC\text{———————————}NH\end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus α-[2.4-Dioxo-5.5-dimethyl-imidazolidyl-(1)-amino]-isobuttersäureäthylester und Natriumnitrit in Eisessig (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **37**, 1890). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 104°.

1-o-Tolyl-5-oxo-2-thion-4.4-dimethyl-imidazolidin, 3-o-Tolyl-5.5-dimethyl-2-thio-hydantoin $C_{12}H_{14}ON_2S$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{————}NH \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{array}\!\!>CS$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der α-Amino-isobuttersäure und o-Tolylsenföl in siedendem Alkohol (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **38**, 2525). — Mikroskopische Prismen (aus Benzol). F: 195,5°.

6. ***Derivat des 2.5-Dioxo-4.4-dimethyl-imidazolidins oder des 2.4-Dioxo-5-methyl-hexahydropyrimidins*** $C_5H_8O_2N_2$, Formel I oder II.

3-Phenyl-2.5-dioxo-4.4-dimethyl-imidazolidin, 1-Phenyl-5.5-dimethyl-hydantoin oder 1-Phenyl-2.4-dioxo-5-methyl-hexahydropyrimidin, 3-Phenyl-5-methyl-hydrouracil $C_{11}H_{12}O_2N_2$, Formel III oder IV. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in

$\begin{array}{l}(CH_3)_2C\cdot NH \\ OC\cdot NH\end{array}\!\!>CO$ $\quad$ $CH_3\cdot HC\!\!<\!\!\begin{array}{l}CO\cdot NH \\ CH_2\cdot NH\end{array}\!\!>CO$ $\quad$ $\begin{array}{l}(CH_3)_2C\cdot N(C_6H_5) \\ OC\text{——}NH\end{array}\!\!>CO$ $\quad$ $CH_3\cdot HC\!\!<\!\!\begin{array}{l}CO\text{———}NH \\ CH_2\cdot N(C_6H_5)\end{array}\!\!>CO$

I. II. III. IV.

eine Lösung von α(oder β)-Anilino-isobuttersäureamid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 267) in heißem Toluol (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 135). — Prismen (aus Alkohol + Ligroin). F: 205° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol. Löslich in warmer Natronlauge.

5. Dioxo-Verbindungen $C_6H_{10}O_2N_2$.

1. ***N.N'-Adipinyl-hydrazin*** $C_6H_{10}O_2N_2$ = $\begin{array}{l}OC\cdot[CH_2]_4\cdot CO \\ HN\text{————}NH\end{array}$. *B.* Aus Adipinsäure-dihydrazid durch Einw. von Jod in absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 8). — Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Löst sich etwas in heißem Eisessig, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

2. ***3.6-Dioxo-2-äthyl-piperazin, Lactam der Glycyl-[α-amino-buttersäure]*** $C_6H_{10}O_2N_2$ = $HN\!\!<\!\!\begin{array}{l}CO\cdot CH(C_2H_5) \\ CH_2\text{———}CO\end{array}\!\!>NH$ *(S. 297)*. *B.* Durch Verestern von Glycyl-[dl-α-amino-buttersäure] mit methylalkoholischer Salzsäure und Sättigen der alkoh. Lösung des Esters mit Ammoniak (ABDERHALDEN, CHANG, *H.* **77**, 473). — F: 238°. Löslich in Essigester und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aceton, Petroläther, Äther, Benzol und Chloroform.

3. ***3.6-Dioxo-2.5-dimethyl-piperazin, Lactam des Alanylalanins, „Alaninanhydrid“***, Cycloalanylalanin $C_6H_{10}O_2N_2$ = $HN\!\!<\!\!\begin{array}{l}CO\cdot CH(CH_3) \\ CH(CH_3)\cdot CO\end{array}\!\!>NH$.

a) Linksdrehende cis-Form, Lactam des [d-Alanyl]-d-alanins *(S. 297)*. *V.* Im ZARDONIschen Fleischextrakt (JONA, *C.* **1912** I, 1134). — *B.* Bei der Hydrolyse von New-Chwang-Seide und von Tussah-Seide mit rauchender Salzsäure bei 20° (ABDERHALDEN, SUWA, *H.* **66**, 17). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 785,7 kcal/Mol (im Vakuum gewogen) (WREDE, *Ph. Ch.* **75**, 93; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. II [Berlin 1923], S. 1615).

b) Inaktive Präparate, deren sterische Einheitlichkeit ungewiß ist *(S. 297)*. *B.* Beim Erhitzen von d-Alanin (MAILLARD, *A. ch.* [9] **3**, 71, 75; vgl. *C. r.* **153**, 1080) und von dl-Alanin (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **24** I, 825) mit Glycerin auf 170—175°. Durch Erhitzen von [α-Brom-propionyl]-dl-alaninäthylester mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (HEIMROD, *B.* **47**, 345). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 282—282,5° (korr.; im geschlossenen

Röhrchen) (M.), 279—280° (unkorr.) (G.). Sublimiert beim Erhitzen im offenen Röhrchen unter teilweiser Zersetzung (M.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol (M.). Schmeckt schwach bitter (M.). — Liefert bei elektrolytischer Reduktion in salzsaurer Lösung an Quecksilber-Kathoden und nachfolgender Umsetzung mit Phenylhydrazin Methylglyoxal-phenylosazon (H.).

4. ***3.5-Dioxo-2.6-dimethyl-piperazin, α.α'-Imino-di-propionsäure-imid*** $C_6H_{10}O_2N_2 = HN<\substack{CO\cdot CH(CH_3)\\ CO\cdot CH(CH_3)}>NH$ *(S. 299)*. *B.* Aus dem Diamid der inakt. α.α'-Imino-dipropionsäure B (Ergw. Bd. III/IV, S. 497) bei 6—8-stdg. Erhitzen auf 120—130° (Dubsky, *B.* **49**, 1058). — $NH_4C_6H_9O_2N_2$(?). Nadeln (aus Methanol). Sintert bei 200°; F: 207°.

1-Acetyl-3.5-dioxo-2.6-dimethyl-piperazin, [N-Acetyl-α.α'-imino-di-propionsäure]-imid $C_8H_{12}O_3N_2 = HN<\substack{CO\cdot CH(CH_3)\\ CO\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von α.α'-Imino-di-propionsäure-imid mit Acetanhydrid (Dubsky, *B.* **49**, 1059). — Krystalle (aus kaltem Methanol). F: 174°. — Liefert beim Eintragen in wasserfreie Salpetersäure geringe Mengen [N-Nitro-α.α'-imino-di-propionsäure]-imid.

1-Nitro-3.5-dioxo-2.6-dimethyl-piperazin, [N-Nitro-α.α'-imino-di-propionsäure]-imid $C_6H_9O_4N_3 = HN<\substack{CO\cdot CH(CH_3)\\ CO\cdot CH(CH_3)}>N\cdot NO_2$. *B.* Beim Eintragen von α.α'-Imino-di-propionsäure-imid in wasserfreie Salpetersäure (Dubsky, *B.* **49**, 1059). — Nadeln (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei 136—138°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser mit neutraler Reaktion.

5. ***2.5-Dioxo-4-isopropyl-imidazolidin, Lactam der α-Ureido-isovaleriansäure, 5-Isopropyl-hydantoin*** $C_6H_{10}O_2N_2 = \substack{(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot NH\\ OC\cdot NH}>CO$. *B.* Aus inakt. α-Ureido-isovaleriansäure *(Hptw. Bd. IV, S. 431)* durch Kochen mit 0,25n-Schwefelsäure (Lippich, *H.* **90**, 142). — Tafeln. F: 132° (im geschlossenen Röhrchen). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-isopropyl-imidazolidin, 3-Phenyl-5-isopropyl-2-thiohydantoin $C_{12}H_{14}ON_2S = \substack{(CH_3)_2CH\cdot HC\text{——}NH\\ OC\cdot N(C_6H_5)}>CS$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des d(?)-Valins beim Kochen mit Phenylsenföl in verd. Alkohol und nachfolgenden Eindampfen mit Salzsäure (Brautlecht, *J. biol. Chem.* **10**, 144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206—208°. Schwer löslich in Alkohol.

6. ***2.5-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-imidazolidin, 5-Methyl-5-äthyl-hydantoin*** $C_6H_{10}O_2N_2 = \substack{(C_2H_5)(CH_3)C\cdot NH\\ OC\cdot NH}>CO$.

a) ***Aktive Form.*** *B.* Aus l-Isovalin (Ergw. Bd. III/IV, S. 513) durch Umsetzen mit Kaliumcyanat und Abdampfen des entstandenen Harnstoffderivats mit verd. Salzsäure (Dakin, *Am.* **44**, 59). — Prismen. F: 172—173°. $[\alpha]_D^{20}$: +32° (1n-Natronlauge; c = 1,2).

b) ***Inaktive Form.*** *B.* Neben anderen Verbindungen bei langem Belichten einer Lösung von Methyläthylketon in 2,6%iger wäßriger Blausäure (Ciamician, Silber, *B.* **47**, 1813; *R. A. L.* [5] **23** I, 866). Durch Einw. von Kaliumhypobromit-Lösung auf Methyläthylcyanacetamid (Einhorn, D. R. P. 289248; *C.* **1916** I, 195; *Frdl.* **12**, 709). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 146° (C., S.), 141—142° (Ei.). Löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (C., S.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr inakt. α-Amino-methyläthylessigsäure (C., S.).

2.5-Dioxo-4-methyl-1.4-diäthyl-imidazolidin, 5-Methyl-3.5-diäthyl-hydantoin $C_8H_{14}O_2N_2 = \substack{(C_2H_5)(CH_3)C\text{——}NH\\ OC\cdot N(C_2H_5)}>CO$. *B.* Aus inakt. 5-Methyl-5-äthyl-hydantoin durch Kochen mit Äthyljodid und Kaliumcarbonat in Aceton (Einhorn, D. R. P. 289248; *C.* **1916** I, 195; *Frdl.* **12**, 709). — Öl. Kp_{30}: 188°. Löslich in Wasser.

6. Dioxo-Verbindungen $C_7H_{12}O_2N_2$.

1. ***3.6-Dioxo-2-isopropyl-piperazin, Lactam des Glycylvalins, Lactam des Valylglycins*** $C_7H_{12}O_2N_2$ = $HN<\substack{CO\cdot CH[CH(CH_3)_2] \\ CH_2 \text{———————} CO}>NH$. Inakt. Form *(S. 301)*. *B.* Neben dl-Valyl-glycinamid beim Erhitzen von [α-Brom-isovaleryl]-glycinamid mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 115—120° (BERGELL, *H.* **97**, 300). — Nadeln (aus Wasser). F: 245° (unkorr.).

2. ***3.5-Dioxo-4.4-diäthyl-pyrazolidin, N.N'-Diäthylmalonyl-hydrazin*** $C_7H_{12}O_2N_2$ = $\substack{(C_2H_5)_2C\text{———}CO \\ OC\cdot NH\cdot NH}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 301)*. F: 260—261° (FIORE, *C.* **1916** I, 924).

3. ***2.5-Dioxo-4-isobutyl-imidazolidin, Lactam der α-Ureido-isobutyl-essigsäure, 5-Isobutyl-hydantoin*** $C_7H_{12}O_2N_2$ = $\substack{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ OC\cdot NH}>CO$.

a) Optischaktives 5-Isobutyl-hydantoin *(S. 303)*. Nadeln (aus Wasser). F: 212° (DAKIN, *Am.* **44**, 54), 212° (unkorr.) (ROHDE, *J. biol. Chem.* **36**, 473). $[\alpha]_D^{20}$: —68,2° (1n-Natronlauge; c = 2); die Lösung ist nach 30-stdg. Aufbewahren inaktiv (D.).

b) Inaktives 5-Isobutyl-hydantoin *(S. 303)*. *B.* Beim Kochen von inakt. α-Ureido-isocapronsäure mit 10%iger Salzsäure (DAKIN, *Am.* **44**, 55). Beim Aufbewahren einer Lösung der opt.-akt. Form (s. o.) in verd. Natronlauge (D.). — Nadeln (aus Wasser). F: 211—214°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

4. ***2.5-Dioxo-4.4-diäthyl-imidazolidin, Lactam der α-Ureido-diäthyl-essigsäure, 5.5-Diäthyl-hydantoin*** $C_7H_{12}O_2N_2$ = $\substack{(C_2H_5)_2C\cdot NH \\ OC\cdot NH}>CO$ *(S. 303)*. *B.* Durch Behandeln von Diäthylmalonamid mit Kaliumhypobromit-Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 310426; *C.* **1919** II, 262; *Frdl.* **13**, 802).

Eine Verbindung $C_7H_{12}O_2N_2$, die von ROSENMUND, HERRMANN (*C.* **1912** I, 1794) als 5.5-Diäthyl-hydantoin angesehen wurde, s. Ergw. Bd. III/IV, S. 30.

2.5-Dioxo-1.4.4-triäthyl-imidazolidin, 3.5.5-Triäthyl-hydantoin $C_9H_{16}O_2N_2$ = $\substack{(C_2H_5)_2C\text{———}NH \\ OC\cdot N(C_2H_5)}>CO$. *B.* Durch Erhitzen von 5.5-Diäthyl-hydantoin mit Äthylbromid und alkoh. Kalilauge unter Druck auf 100° (EINHORN, D. R. P. 289248; *C.* **1916** I, 195; *Frdl.* **12**, 709). — Krystallinisch. F: 37—38°. Kp_{8-9}: 174—180°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Äther.

7. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{14}O_2N_2$.

1. ***3.6-Dioxo-2-sek.-butyl-piperazin, Lactam des Glycylisoleucins*** $C_8H_{14}O_2N_2$ = $HN<\substack{CO\cdot CH[CH(CH_3)\cdot C_2H_5] \\ CH_2\text{———————}CO}>NH$.

Linksdrehende Form (optischer Antipode der im *Hptw.*, *S. 304* beschriebenen aktiven Form). *B.* Beim Verestern von Glycyl-l-isoleucin (Ergw. Bd. III/IV, S. 526) mit methylalkoholischer Salzsäure und Behandeln des Esters mit 25%igem Ammoniak (ABDERHALDEN, SCHULER, *B.* **43**, 909). — Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 254°, F: 262° (korr.; Zers.). Ein nicht ganz reines Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20}$: —17,5° (Eisessig; p = 2,5).

S. 304, Z. 22 v. o. statt „—26,0°" lies „+26,0°".

2. ***3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin, Lactam des Glycylleucins, Lactam des Leucylglycins,*** Cycloleucylglycin $C_8H_{14}O_2N_2$ = $HN<\substack{CO\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2] \\ CH_2\text{———————}CO}>NH$. Inaktive Form *(S. 304)*. *B.* Beim Erhitzen von dl-Leucin und Glycin mit Glycerin auf 170—175°, neben Cycloglycylglycin (MAILLARD, *A. ch.* [9] **4**, 236, 240, 244). Bei mehrtägiger Einw. von 25%igem Ammoniak auf [α-Brom-isocapronyl]-glycinamid bei 40° (BERGELL, *H.* **97**, 302). — F: 240—242° (unkorr.) (B.). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Wasser (M.).

3. ***3.6-Dioxo-2.2.5.5-tetramethyl-piperazin*** $C_8H_{14}O_2N_2$ = $HN<\substack{CO\cdot C(CH_3)_2 \\ C(CH_3)_2\cdot CO}>NH$ *(S. 306)*. Diese Konstitution kommt vermutlich auch der im *Hptw.* *(Bd. IV, S. 560)* beschriebenen Verbindung $C_8H_{14}O_2N_2$ aus α.α'-Hydrazoisobuttersäure

zu (GABRIEL, *B.* **44**, 59 Anm. 3). — *B.* Durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf α.α'-Imino-diisobuttersäure-dinitril (DUBSKY, WENSINK, *B.* **49**, 1139). Neben α-Phthalimido-isobuttersäure beim Erhitzen von α-Amino-isobuttersäure mit Phthalsäureanhydrid auf 180° (G.). — Nadeln (aus Alkohol), Nadeln, Platten und Prismen (aus Eisessig). Sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (G.); sublimiert bei 210° (D., W.).

8. 2.5-Dioxo-4.4-dipropyl-imidazolidin, Lactam der α-Ureido-dipropylessigsäure, 5.5-Dipropyl-hydantoin $C_9H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix}(C_2H_5\cdot CH_2)_2C\cdot NH\\ OC\cdot NH\end{matrix}\!>\!CO$ *(S. 307)*. *B.* Beim Kochen von Dipropylhydantoinsäurenitril (Ergw. Bd. III/IV, S. 528) mit konz. Salzsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 310427; *C.* **1919** II, 423; *Frdl.* **13**, 803).

2.5-Dioxo-1.4.4-tripropyl-imidazolidin, 3.5.5-Tripropyl-hydantoin $C_{12}H_{22}O_2N_2 = \begin{matrix}(C_2H_5\cdot CH_2)_2C\text{———}NH\\ OC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Durch Erhitzen von 5.5-Dipropyl-hydantoin mit Propylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton (EINHORN, D. R. P. 289248; *C.* **1916** I, 195; *Frdl.* **12**, 709). — Krystallinisch. F: 35—35,5°. Kp_{13}: 186—188°.

9. 3.6-Dioxo-2.5-dimethyl-2.5-diäthyl-piperazin $C_{10}H_{18}O_2N_2 = HN\!<\!\begin{matrix}CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\\ C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO\end{matrix}\!>\!NH$ *(S. 308)*. *B.* Neben überwiegenden Mengen Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäure beim Erhitzen von Amino-methyl-äthyl-essigsäure mit Phthalsäureanhydrid auf 160° (FREYTAG, *B.* **48**, 651). — Tafeln oder Nadeln. F: 340,5°. 100 cm³ Alkohol lösen bei 78° 1,8 g, bei 27° 0,6 g; 100 cm³ Wasser lösen bei 100° 0,51 g, bei 27° 0,24 g.

10. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{20}O_2N_2$.

1. ***3.6-Dioxo-2-isopropyl-5-sek.-butyl-piperazin, Lactam des Isoleucylvalins*** $C_{11}H_{20}O_2N_2 = HN\!<\!\begin{matrix}CO\text{———}CH[CH(CH_3)_2]\\ CH[CH(CH_3)\cdot C_2H_5]\cdot CO\end{matrix}\!>\!NH$. Aktive Form, Lactam des [d-Isoleucyl]-d-valins. *B.* Neben anderen Verbindungen bei 12—16-stdg. Kochen von Casein mit ca. 38%iger Schwefelsäure (DAKIN, *Biochem. J.* **12**, 314). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 310—312° (unkorr.). 100 Tle. kalte 50%ige Essigsäure lösen ca. 0,35 Tle.; schwer löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Äther. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. $[\alpha]_D^{20}$: —43,5° (Eisessig; c = 1). — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) auf 115—120° d-Isoleucin und d-Valin.

2. ***3.6-Dioxo-2-isopropyl-5-isobutyl-piperazin, Lactam des Leucylvalins,*** Cycloleucylvalin $C_{11}H_{20}O_2N_2 = HN\!<\!\begin{matrix}CO\text{———}CH[CH(CH_3)_2]\\ CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\end{matrix}\!>\!NH$. Inaktive Form *(S. 308)*. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von leucinhaltigem d-Valin mit Glycerin auf 170° (MAILLARD, *A. ch.* [9] **4**, 246, 247, 248, 251). — Nadeln (aus Alkohol). F: 260° (korr.; im vorgeheizten Bad). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem Alkohol.

11. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{22}O_2N_2$.

1. ***3.6-Dioxo-2-sek.-butyl-5-isobutyl-piperazin, Lactam des Leucylisoleucins*** $C_{12}H_{22}O_2N_2 = HN\!<\!\begin{matrix}CO\cdot CH[CH(CH_3)\cdot C_2H_5]\\ CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\end{matrix}\!>\!NH$. Aktive Form, Lactam des [l-Leucyl]-d-isoleucins. *B.* Aus l-Leucyl-d-isoleucin (Ergw. Bd. III/IV, S. 525) durch Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure und Einleiten von Ammoniak in die methylalkoholische Lösung des Esters (ABDERHALDEN, HIRSCH, *B.* **43**, 2436). — Krystalle (aus Essigester). Sintert von 250° an; F: 291° (korr.). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer in Wasser, Äther und Essigester. $[\alpha]_D^{20}$: —35,8° (Eisessig; p = 1,3).

2. ***3.6-Dioxo-2.5-diisobutyl-piperazin, Lactam des Leucylleucins, „Leucinanhydrid"***, Cycloleucylleucin, Leucinimid $C_{12}H_{22}O_2N_2 = NH\!<\!\begin{matrix}CO\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\\ CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\end{matrix}\!>\!NH$ *(S. 308—309)*. *B.* Ein inaktives Präparat, das nach MAILLARD (*A. ch.* [9] **3**, 120; **4**, 252) wahrscheinlich die Racemform darstellt, entsteht beim Erhitzen von dl-Leucin mit Glycerin auf 170—175° (M., *A. ch.* [9] **3**, 83, 90; GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **24** I, 936). — Nadeln (aus Alkohol). F: 271° (korr.; im zugeschmolzenen Röhrchen) (M.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser sowie in verd. Säuren und Alkalilaugen; in konz. Schwefelsäure unverändert löslich (M.).

Ein 3.6-Dioxo-2.5-diisobutyl-piperazin, das seiner Herkunft nach mit der linksdrehenden cis-Form *(S. 309)* zu identifizieren wäre, aber schwache Rechtsdrehung aufweist, erhielten GRAVES, MARSHALL, ECKWEILER (*Am. Soc.* **39**, 112, 114) beim Erhitzen von Casein und anderen Proteinen mit Wasser im Autoklaven auf 180—200°. — Nadeln (aus Aceton). F: 272° (korr.). 100 Tle. Aceton lösen bei 20° 0,3 Tle., bei Siedetemperatur 0,6 Tle.; 100 Tle. Chloroform lösen bei 20° 1,4 Tle.; schwer löslich in Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +2,8° (Eisessig; c = 2,7).

3. ***3.6-Dioxo-2.2.5.5-tetraäthyl-piperazin*** $C_{12}H_{22}O_2N_2$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(C_2H_5)_2}{C(C_2H_5)_2\cdot CO}>NH$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Phthalimido-diäthyl-essigsäure beim Erhitzen von Amino-diäthyl-essigsäure mit Phthalsäureanhydrid auf 200° (FREYTAG, *B.* **48**, 651). — Krystalle. F: 346—346,5°. 100 cm³ absol. Alkohol lösen bei 78° 1,8 g, bei 26° 0,75 g; 100 cm³ Wasser lösen bei 100° 0,22 g, bei 26° 0,11 g.

2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

1. 4.5-Dioxo-pyrazolin $C_3H_2O_2N_2$ = $\begin{array}{l} OC\text{——}CH \\ OC\cdot NH\cdot N \end{array}$.

1-Phenyl-5-phenylimino-4-oximino-pyrazolin $C_{15}H_{12}ON_4$ = $\begin{array}{l} HO\cdot N:C\text{————}CH \\ C_6H_5\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 186) und Natriumnitrit in Salzsäure unter Kühlung (MICHAELIS, *A.* **385**, 34). — Grüne Krystalle (aus Ligroin). F: 113°.

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin bezw. **4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-pyrazol** bezw. **4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazolon-(5)** $C_{15}H_{12}ON_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{————}CH \\ \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:N\cdot C\text{————}CH \\ \quad HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:N\cdot HC\text{————}CH \\ \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 311)*. *B.* Beim Kochen von α.β-Bis-phenylhydrazono-propionsäureamid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 89) mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 89). — F: 150°.

2. Dioxo-Verbindungen $C_4H_4O_2N_2$.

1. ***2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***2.4-Dioxy-pyrimidin*** $C_4H_4O_2N_2$ = $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CH\cdot NH}>CO$ bezw. $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):N}{CH\text{——}N}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***Uracil*** *(S. 312)*. *V.* Im Mutterkornextrakt (ENGELAND, KUTSCHER, *C.* **1910** II, 1762). — *B.* Zur Bildung aus Hefenucleinsäure durch Hydrolyse vgl. LEVENE, JACOBS, *B.* **44**, 1030. Im Gemisch mit Thymin (S. 330) beim Kochen des Bariumsalzes der Thyminsäure (s. in der 4. Hauptabteilg., Kohlenhydrate) mit verd. Schwefelsäure (STEUDEL, BRIGL, *H.* **70**, 402). Beim Kochen von 2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4) (Syst. No. 3635) mit Chloressigsäure in Wasser (JOHNSON, HILL, *Am. Soc.* **36**, 372). — Schicksal im Organismus: MENDEL, MYERS, *C.* **1910** I, 1737. — $NaC_4H_3O_2N_2 + {}^1/_2 H_2O$. Undeutliche Nadeln (aus verd. Alkohol) (MYERS, *J. biol. Chem.* **7**, 254). — $HgC_4H_2O_2N_2$. Amorpher Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser (MY.). — $PbC_4H_2O_2N_2$. Amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (MY.).

Funktionelle Derivate des Uracils.

2-Oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin bezw. **4-Amino-pyrimidon-(2)** bezw. **2-Oxy-4-amino-pyrimidin** $C_4H_5ON_3$ = $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)\cdot NH}{CH\text{——}NH}>CO$ bezw. $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2):N}{CH\text{——}NH}>CO$ bezw. $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2):N}{CH\text{——}N}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Cytosin** *(S. 314)*. *V.* und *B.* Wird aus Ackererde beim Behandeln mit 2%iger Natronlauge (SCHREINER, SHOREY, *J. biol. Chem.* **8**, 389) oder beim Erhitzen mit Wasserdampf erhalten (SCHR., LATHROP, *Am. Soc.* **34**, 1242). Zur Bildung aus Hefenucleinsäure durch Hydrolyse vgl. KOWALEVSKY, *H.* **69**, 251; LEVENE, JACOBS, *B.* **44**, 1030. Bei der Hydrolyse der Pankreasnucleinsäure (FEULGEN, *H.* **88**, 373). Beim Erhitzen von Cytidinsulfat (Syst. No. 4750 C) mit 10%iger Schwefelsäure im Rohr auf 125° (LEV., JA., *B.* **43**, 3157). — Einw. von Acetobromglucose auf das Silbersalz des Cytosins in siedendem Xylol: E. FISCHER, *B.* **47**, 1389. Gibt ein schwer lösliches Quecksilbersalz (MYERS, *J. biol. Chem.* **7**, 257). Schicksal im Organismus: MENDEL, MYERS, *C.* **1910** I, 1737.

2-Oxo-4-methylimino-tetrahydropyrimidin bezw. **4-Methylamino-pyrimidon-(2) (2-Oxy-4-methylamino-pyrimidin)** $C_5H_7ON_3 = HC<\substack{C(:N\cdot CH_3)\cdot NH\\ CH\text{———}NH}>CO$ bezw. $HC<\substack{C(NH\cdot CH_3):N\\ CH\text{———}NH}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 2-Äthylmercapto-4-methylamino-pyrimidin (Syst. No. 3635) mit konz. Salzsäure (JOHNS, *J. biol. Chem.* **9**, 163). — Prismen (aus Wasser). F: 270° (Zers.). Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Wasser. — Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure entsteht 5-Nitro-4-methylamino-pyrimidon-(2) (S. 314).

2-Oxo-4-äthylimino-tetrahydropyrimidin bezw. **4-Äthylamino-pyrimidon-(2) (2-Oxy-4-äthylamino-pyrimidin)** $C_6H_9ON_3 = HC<\substack{C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH\\ CH\text{———}NH}>CO$ bezw. $HC<\substack{C(NH\cdot C_2H_5):N\\ CH\text{———}NH}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 2-Äthylmercapto-4-äthylamino-pyrimidin mit konz. Salzsäure (JOHNS, HENDRIX, *J. biol. Chem.* **19**, 27). — Prismen (aus Alkohol). F: 218°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Gibt bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 5-Nitro-4-äthylamino-pyrimidon-(2).

1-Methyl-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-uracil $C_5H_6O_2N_2 = HC<\substack{CO\text{——}NH\\ CH\cdot N(CH_3)}>CO$ *(S. 316).* *B.* Zur Bildung aus 2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4) und Methyljodid vgl. JOHNSON, MATSUO, *Am. Soc.* **41**, 786. — Gibt beim Behandeln mit Brom in Eisessig 3-Methyl-5-brom-uracil.

1-Benzyl-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 3-Benzyl-uracil $C_{11}H_{10}O_2N_2 = HC<\substack{CO\text{————}NH\\ CH\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)}>CO$ *(S. 317).* *B.* Beim Behandeln von 3-Benzyl-2-thio-uracil mit Chloressigsäure (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1390). — F: 173—174°.

Substitutionsprodukte des Uracils.

5-Brom-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 5-Brom-uracil $C_4H_3O_2N_2Br = BrC<\substack{CO\cdot NH\\ CH\cdot NH}>CO$ *(S. 318).* *B.* Beim Kochen von Cytidinnitrat (Syst. No. 4750 C) mit Brom und 10%iger Bromwasserstoffsäure, neben d-Ribonsäure (LEVENE, LA FORGE, *B.* **45**, 614). — F: 293° (unkorr.).

1-Methyl-5-brom-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-5-brom-uracil $C_5H_5O_2N_2Br = BrC<\substack{CO\text{——}NH\\ CH\cdot N(CH_3)}>CO$ *(S. 319).* *B.* Beim Behandeln von 3-Methyl-uracil mit Brom in Eisessig (JOHNSON, MATSUO, *Am. Soc.* **41**, 787). — Nadeln (aus Alkohol). F: 260°. Gibt beim Erhitzen mit überschüssiger 33%iger wäßr. Methylamin-Lösung 3-Methyl-5-methylamino-uracil (S. 409).

5-Nitro-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 5-Nitro-uracil $C_4H_3O_4N_3 = O_2N\cdot C<\substack{CO\cdot NH\\ CH\cdot NH}>CO$ *(S. 320).* *B.* Beim Eindampfen von Uracil mit 4,5 Tln. Salpetersäure (D: 1,5) erst bei 50—60°, dann auf dem Wasserbad (JOHNSON, MATSUO, *Am. Soc.* **41**, 783). Beim Erhitzen von Anhydronitrouridincarbonsäure $C_{18}H_{16}O_{17}N_6$ (Syst. No. 4750 C) mit 20%iger Schwefelsäure im Rohr bei 130—135° (LEVENE, LA FORGE, *B.* **45**, 618). — Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit Dimethylsulfat in Tetrachlorkohlenstoff 3-Methyl-5-nitro-uracil (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 110).

5-Nitro-2-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin bezw. **5-Nitro-4-amino-pyrimidon-(2) (5-Nitro-2-oxy-4-amino-pyrimidin)** $C_4H_4O_3N_4 = O_2N\cdot C<\substack{C(:NH)\cdot NH\\ CH\text{——}NH}>CO$ bezw. $O_2N\cdot C<\substack{C(NH_2):N\\ CH\text{—}NH}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen, **5-Nitro-cytosin** *(S. 321).* *Darst.* Beim Eintragen von Salpetersäure (D: 1,5) in eine Lösung von Cytosin in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (JOHNS, *Am.* **45**, 81). — Gibt bei der Einw. von Dimethylsulfat in verd. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (J., *J. biol. Chem.* **17**, 4) oder beim Erhitzen mit Methyljodid in verd. Kalilauge im Rohr auf 100° (J., *J. biol. Chem.* **11**, 75) 1-Methyl-5-nitro-4-amino-pyrimidon-(2).

5-Nitro-2-oxo-4-methylimino-tetrahydropyrimidin bezw. 5-Nitro-4-methylamino-pyrimidon-(2) (5-Nitro-2-oxy-4-methylamino-pyrimidin) $C_5H_6O_3N_4$ = $O_2N\cdot C<\begin{matrix}C(:N\cdot CH_3)\cdot NH\\ CH\text{———}NH\end{matrix}>CO$ bezw. $O_2N\cdot C<\begin{matrix}C(NH\cdot CH_3):N\\ CH\text{———}NH\end{matrix}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Methylamino-pyrimidon-(2) und Salpeterschwefelsäure (JOHNS, *J. biol. Chem.* **9**, 164). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300° (J., *J. biol. Chem.* **9**, 164). Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser (J., *J. biol. Chem.* **9**, 164). Löslich in 20%iger Salzsäure und wäßr. Ammoniak (J., *J. biol. Chem.* **9**, 164). — Beim Behandeln mit Dimethylsulfat in verd. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (J., *J. biol. Chem.* **17**, 4) oder beim Erhitzen mit Methyljodid in verd. Kalilauge im Rohr auf 100° (J., *J. biol. Chem.* **14**, 3) erhält man 1-Methyl-5-nitro-4-methylamino-pyrimidon-(2).

5-Nitro-2-oxo-4-äthylimino-tetrahydropyrimidin bezw. 5-Nitro-4-äthylamino-pyrimidon-(2) (5-Nitro-2-oxy-4-äthylamino-pyrimidin) $C_6H_8O_3N_4$ = $O_2N\cdot C<\begin{matrix}C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH\\ CH\text{———}NH\end{matrix}>CO$ bezw. $O_2N\cdot C<\begin{matrix}C(NH\cdot C_2H_5):N\\ CH\text{———}NH\end{matrix}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 4-Äthylamino-pyrimidon-(2) (JOHNS, HENDRIX, *J. biol. Chem.* **19**, 28). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 275°. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser. Löslich in verd. Alkalilaugen. — Die ammoniakalische Lösung gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat 2-Oxy-5-amino-4-äthylamino-pyrimidin (Syst. No. 3615).

1-Methyl-5-nitro-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-5-nitro-uracil $C_5H_5O_4N_3$ = $O_2N\cdot C<\begin{matrix}CO\text{——}NH\\ CH\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$ *(S. 322)*. *B.* Beim Kochen des Kaliumsalzes des 5-Nitro-uracils mit Dimethylsulfat in Tetrachlorkohlenstoff (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 110). Aus 5-Nitro-3.4-dimethyl-uracil vom Schmelzpunkt 191° (S. 329) und Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (JOHNS, BAUMANN, *J. biol. Chem.* **16**, 139). Beim Erhitzen von 1-Methyl-5-nitro-2-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin (s. u.) mit 25%iger Schwefelsäure im Rohr auf 140—150° (J., *J. biol. Chem.* **11**, 76). Beim Erhitzen von 1-Methyl-5-nitro-2-oxo-4-methylimino-tetrahydropyrimidin mit 25%iger Schwefelsäure im Rohr auf 160—170° (J., *J. biol. Chem.* **14**, 4). — F: 255—257° (BI., H.).

1-Methyl-5-nitro-2-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin bezw. 1-Methyl-5-nitro-4-amino-pyrimidon-(2) $C_5H_6O_3N_4$ = $O_2N\cdot C<\begin{matrix}C(:NH)\cdot NH\\ CH\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$ bezw. $O_2N\cdot C<\begin{matrix}C(NH_2)\text{==}N\\ CH\text{—}N(CH_3)\end{matrix}>CO$, **3-Methyl-5-nitro-cytosin.** *B.* Aus 5-Nitro-cytosin bei der Einw. von Dimethylsulfat in verd. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (JOHNS, *J. biol. Chem.* **17**, 4) oder beim Erhitzen mit Methyljodid in verd. Kalilauge im Rohr auf 100° (J., *J. biol. Chem.* **11**, 75). — Prismen (aus Wasser). F: 274° (Zers.) (J., *J. biol. Chem.* **11**, 76). Schwer löslich in heißem Alkohol, kaltem Wasser und heißem Eisessig (J., *J. biol. Chem.* **11**, 76). — Wird durch Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure im Rohr auf 140—150° in 3-Methyl-5-nitro-uracil übergeführt (J., *J. biol. Chem.* **11**, 76). Die ammoniakalische Lösung gibt bei der Einw. von Ferrosulfat 1-Methyl-4.5-diamino-pyrimidon-(2) (Syst. No. 3615) (J., *J. biol. Chem.* **11**, 77).

1-Methyl-5-nitro-2-oxo-4-methylimino-tetrahydropyrimidin bezw. 1-Methyl-5-nitro-4-methylamino-pyrimidon-(2) $C_6H_8O_3N_4$ = $O_2N\cdot C<\begin{matrix}C(:N\cdot CH_3)\cdot NH\\ CH\text{———}N(CH_3)\end{matrix}>CO$ bezw. $O_2N\cdot C<\begin{matrix}C(NH\cdot CH_3):N\\ CH\text{——}N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 5-Nitro-4-methylamino-pyrimidon-(2) beim Behandeln mit Dimethylsulfat in verd. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (JOHNS, *J. biol. Chem.* **17**, 4) oder beim Erhitzen mit Methyljodid in verd. Kalilauge im Rohr auf 100° (J., *J. biol. Chem.* **14**, 3). — Krystalle. F: 203° (J., *J. biol. Chem.* **14**, 3). Leicht löslich in heißem Wasser und kaltem Chloroform, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in siedendem Benzol (J., *J. biol. Chem.* **14**, 3). — Geht beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure im Rohr auf 160—170° in 3-Methyl-5-nitro-uracil über (J., *J. biol. Chem.* **14**, 4). Bei der Reduktion der ammoniakalischen Lösung mit Ferrosulfat entsteht 1-Methyl-5-amino-4-methylamino-pyrimidon-(2) (Syst. No. 3615) (J., *J. biol. Chem.* **14**, 4).

1.3-Dimethyl-5-nitro-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-5-nitro-uracil $C_6H_7O_4N_3$ = $O_2N\cdot C<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\\ CH\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$ *(S. 322)*. Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 155—156° (BEYTHIEN, *A.* **389**, 223).

1-Äthyl-5-nitro-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 3-Äthyl-5-nitro-uracil $C_6H_7O_4N_3$ = $O_2N\cdot C<\begin{matrix}CO\text{——}NH\\ CH\cdot N(C_2H_5)\end{matrix}>CO$ *(S. 322)*. *B.* Beim Erwärmen von 3-Äthyl-4-methyl-uracil mit einem Gemisch aus roter rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf

dem Wasserbad und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 130—140° (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 317). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195°.

3 - Äthyl - 5 - nitro - 2.4 - dioxo - tetrahydropyrimidin, 1 - Äthyl - 5 - nitro - uracil $C_6H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot N(C_2H_5)}{CH \text{———} NH}\!>\!CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Äthyl-5-nitro-uracil-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3697) auf 140—150° (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 321). — Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 159—161°. — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in siedendem, schwach ammoniakalischem Wasser 1-Äthyl-5-amino-uracil (Syst. No. 3615).

Schwefelanaloga des Uracils.

4 - Oxo - 2 - thion-tetrahydropyrimidin (4-Oxy-2-mercapto-pyrimidin), 2-Thio-uracil $C_4H_4ON_2S = HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot NH}{CH \cdot NH}\!>\!CS$ bezw. desmotrope Formen *(S. 323)*. Gibt beim Erhitzen mit Benzylchlorid in alkoholisch-wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbad 2-Benzyl-mercapto-pyrimidon-(4) und wenig 1-Benzyl-2-benzylmercapto-pyrimidon-(4) (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **40**, 554; JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1390). Bei der Einw. von Chloressigsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad erhält man S-[4-Oxy-pyrimidyl-(2)]-thioglykolsäureäthylester (Syst. No. 3635) und eine Verbindung $C_4H_6O_2N_2S$ (JOHN., SHEPARD, *Am.* **46**, 350). Das Disilbersalz liefert beim Kochen mit Acetobromglucose in Xylol Bis-[tetraacetyl-d-glucosido]-2-thio-uracil (Syst. No. 4753 E) (E. FISCHER, *B.* **47**, 1390). — $Ag_2C_4H_2ON_2S$. Gelblicher, amorpher Niederschlag (F.).

Verbindung $C_4H_6O_2N_2S$. *B.* Neben S-[4-Oxy-pyrimidyl-(2)]-thioglykolsäureäthylester aus 2-Thio-uracil und Chloressigsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **46**, 350). — Platten (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser. Unlöslich in verd. Salzsäure.

1 - Benzyl - 4 - oxo - 2 - thion - tetrahydropyrimidin, 3 - Benzyl - 2 - thio - uracil $C_{11}H_{10}ON_2S = HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \text{—————} NH}{CH \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)}\!>\!CS$. *B.* Aus 1-Benzyl-2-benzylmercapto-pyrimidon-(4) (Syst. No. 3635) und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1390). — Platten (aus Alkohol). F: 231°. — Gibt beim Behandeln mit Chloressigsäure 3-Benzyl-uracil.

2. *4.5 - Dioxo - 3 - methyl - pyrazolin* $C_4H_4O_2N_2 = \begin{matrix} OC \text{———} C \cdot CH_3 \\ OC \cdot NH \cdot N \end{matrix}$.

Funktionelle Derivate des 4.5-Dioxo-3-methyl-pyrazolins, die nur durch CO-Veränderung entstanden sind.

5 - Oxo - 4 - oximino - 3 - methyl - pyrazolin, 4-Isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_4H_5O_2N_3 = \begin{matrix} HO \cdot N{:}C \text{———} C \cdot CH_3 \\ OC \cdot NH \cdot N \end{matrix}$ *(S. 324)*. Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin 4-Benzolazo-3-methyl-pyrazolon-(5) (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 563).

5 - Oxo - 4 - phenylhydrazono - 3 - methyl - pyrazolin bezw. **4 - Benzolazo - 5 - oxy-3 - methyl - pyrazol (4 - Benzolazo - 3 - methyl - pyrazolon - (5))** $C_{10}H_{10}ON_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot N{:}C \text{———} C \cdot CH_3 \\ OC \cdot NH \cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C \text{———} C \cdot CH_3 \\ HO \cdot C \cdot NH \cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 325)*. *B.* Beim Kochen von α-Phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 90) mit Hydrazinhydrat in Alkohol (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 2653). Beim Erhitzen von 4-Isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Phenylhydrazin (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 563). Beim Kochen von 4-Phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4298) mit Hydrazinhydrat in Essigsäure (BÜ., HECKING, *B.* **44**, 470). — Leicht löslich in siedendem Aceton, Alkohol, Chloroform und Essigester, löslich in Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äther und Ligroin, sehr schwer in siedendem Wasser (BÜ., HE.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und siedender konzentrierter Salzsäure oder mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgender Oxydation des Reaktionsprodukts mit Luft oder heißer Eisenchlorid-Lösung eine Verbindung vom Schmelzpunkt 238° (Zers.) [rötliche Blättchen; schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und siedendem Wasser] (vielleicht identisch mit 4-[5-Oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)-amino]-3-methyl-pyrazolon-(5) *(Hptw. Bd. XXV, S. 458)*) (BÜ., HAAS). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Essigsäure oder bei kurzem Einleiten von salpetriger Säure in die Eisessig-Lösung 4-Benzolazo-1-nitroso-5-oxy-3-methyl-pyrazol (S. 325) (BÜ., HAAS).

Bei längerem Einleiten von nitrosen Gasen in die essigsaure Lösung entsteht 2.4-Dinitrophenol; nur einmal wurde außerdem 4-Nitro-3-methyl-pyrazolon-(5) erhalten (Bü., HAAS). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) und Eisessig bei 45—50° 4-Nitro-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bü., HAAS). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (Bü., HE.). — $NaC_{10}H_9ON_4$. Rotgelbe Krystalle (aus Wasser) (Bü., HAAS).

5-Oxo-4-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. [2.4-Dichlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-pyrazol] ([2.4-Dichlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{10}H_8ON_4Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4-Dichlor-benzol-azo-acetessigsäureäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 114) und Hydrazin in essigsaurer Lösung (BÜLOW, NEBER, *B.* **45**, 3741). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 207°. Sehr leicht löslich in Pyridin und Chloroform, leicht in Benzol und Essigester, löslich in Aceton, ziemlich leicht löslich in Äther mit gelber Farbe. Sehr leicht löslich in Piperidin mit orangeroter Farbe; wird durch Säuren aus der Lösung gefällt. Schwer löslich in kalter verdünnter Natronlauge.

5-Oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-pyrazol] ([4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{10}H_9O_3N_5$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 4-[4-Nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4298) mit Hydrazinhydrat in Essigsäure (BÜLOW, HECKING, *B.* **44**, 471). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 264—265°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in siedendem Aceton und Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Löslich in verd. Kalilauge mit brauner, in konz. Kalilauge mit blauroter Farbe.

5-Oxo-4-[2.4-dinitro-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. [2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-pyrazol] ([2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{10}H_8O_5N_6$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog dem [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-pyrazol] (BÜLOW, HECKING, *B.* **44**, 472). — Gelblichrote Nadeln (aus Eisessig). F: 277—278°. Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Essigester und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Pyridin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe. Leicht löslich in verd. Kalilauge mit bläulichroter Farbe, schwerer in konz. Kalilauge mit dunkelkirschroter Farbe.

5-Oxo-4-o-tolylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-o-Toluolazo-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-o-Toluolazo-3-methyl-pyrazolon-(5)) $C_{11}H_{12}ON_4$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 325)*. *B.* Analog dem [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-pyrazol] (BÜLOW, HECKING, *B.* **44**, 474). — F: 223—224°. Sehr schwer löslich in Ligroin, ziemlich schwer in Äther, löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Alkohol, Essigester und siedendem Eisessig, sehr leicht löslich in Pyridin und Piperidin. Die Lösungen sind gelb.

5-Oxo-4-[x-nitro-2-methyl-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. [x-Nitro-toluol]-⟨2 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-pyrazol] ([x-Nitro-toluol]-⟨2 azo 4⟩-[3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{11}H_{11}O_3N_5$ = $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von β-Oxo-α-[x-nitro-2-methyl-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 151) mit Hydrazinhydrat in Eisessig (BÜLOW, ENGLER, *B.* **51**, 1255). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224° (Zers.).

5-Oxo-4-p-tolylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-p-Toluolazo-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-p-Toluolazo-3-methyl-pyrazolon-(5)) $C_{11}H_{12}ON_4$ =

$$\begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3\\ \qquad\quad OC\cdot NH\cdot N\end{array}\ \text{bezw.}\ \begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\\ \qquad\quad HO\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 325*). *B.* Beim Erhitzen von [4-p-Toluolazo-5-oxy-pyrazolyl-(3)]-essigsäure (Syst. No. 3697) auf 137—140° (Bülow, Göller, *B.* **44**, 2845). Beim Kochen von 4-p-Tolylhydrazono-3-methyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4298) mit Hydrazinhydrat in Essigsäure (B., Hecking, *B.* **44**, 475). — Ist im allgemeinen leichter löslich als 4-o-Toluolazo-5-oxy-3-methyl-pyrazol (B., H.).

5-Oxo-4-[2 (oder 3)-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolon bezw. [2 (oder 3)-Nitro-toluol]-⟨4 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-pyrazol] ([2 (oder 3)-Nitro-toluol]-⟨4 azo 4⟩-[3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{11}H_{11}O_3N_5$ =

$$\begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\quad OC\cdot NH\cdot N\end{array}\ \text{bezw.}\ \begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\quad HO\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}\ \text{bezw.}$$

weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von *β*-Oxo-*α*-[2 (oder 3)-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester mit Hydrazinhydrat in Eisessig (Bülow, Engler, *B.* **51**, 1264). — F: 234°. Löslich in Alkohol.

5-Oxo-4-[2.4-dimethyl-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-pyrazol] (m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-[3-methyl-pyrazolon-(5)])

$$C_{12}H_{14}ON_4 = \begin{array}{l}(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3\\ \qquad\qquad OC\cdot NH\cdot N\end{array}\ \text{bezw.}\ \begin{array}{l}(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\\ \qquad\qquad HO\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}\ \text{bezw.}$$

weitere desmotrope Formen (*S. 325*). *B.* Beim Kochen von 4-[2.4-Dimethyl-phenylhydrazono]-3-methyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4298) mit Hydrazinhydrat in Essigsäure (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 476). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure) (B., Heck.). Schwer löslich in Ligroin, löslich in Äther und Essigester, leicht löslich in Benzol, Aceton und Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Pyridin und Piperidin; löslich in konz. Schwefelsäure; die Lösungen sind gelb (B., Heck.). — Wird durch Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig unterhalb 30° in 4-Nitro-3-methyl-pyrazolon-(5) und 2.4-Dimethyl-benzoldiazoniumnitrat gespalten (B., Haas, *B.* **43**, 2661).

5-Oxo-4-α-naphthylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-α-Naphthalinazo-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-α-Naphthalinazo-3-methyl-pyrazolon-(5)) $C_{14}H_{12}ON$ =

$$\begin{array}{l}C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3\\ \qquad\quad OC\cdot NH\cdot N\end{array}\ \text{bezw.}\ \begin{array}{l}C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\\ \qquad\quad HO\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 326*). *B.* Analog dem m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-[3-methyl-pyrazolon-(5)] (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 477). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther, löslich in Essigester, Aceton, Benzol, Alkohol und Chloroform, sehr leicht löslich in Pyridin und Piperidin mit gelber Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

5-Oxo-4-β-naphthylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-β-Naphthalinazo-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-β-Naphthalinazo-3-methyl-pyrazolon-(5)) $C_{14}H_{12}ON_4$ =

$$\begin{array}{l}C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3\\ \qquad\quad OC\cdot NH\cdot N\end{array}\ \text{bezw.}\ \begin{array}{l}C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\\ \qquad\quad HO\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 326*). *B.* Analog dem m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-[3-methyl-pyrazolon-(5)] (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 478). — F: 238—239°. Löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Essigester, leicht löslich in Paraldehyd, sehr leicht in Pyridin und Piperidin; die Lösungen sind gelb. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlichbrauner Farbe.

5-Oxo-4-[2-carboxy-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-pyrazol] (Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[3-methyl-pyrazolon-(5)])

$$C_{11}H_{10}O_3N_4 = \begin{array}{l}HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\quad OC\cdot NH\cdot N\end{array}\ \text{bezw.}\ \begin{array}{l}HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\quad HO\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 326*). *B.* Beim Kochen von [2-Carboxy-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester-oxim (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 204) mit Hydrazinhydrat in Essigsäure (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 479). — Bräunlichgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 280°. Leicht löslich in Pyridin, schwer in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

5-Oxo-4-[4-(4-oxy-3-carboxy-benzolazo)-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. Salicylsäure-⟨5 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-pyrazol] (Salicylsäure-⟨5 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{17}H_{14}O_4N_6$ = $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C$——$C \cdot CH_3$ / $OC \cdot NH \cdot N$ bezw. $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $HO \cdot C \cdot NH \cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus α-[4-(4-Oxy-3-carboxy-benzolazo)-phenylhydrazono]-acetessigsäureäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 349) beim Behandeln mit kaltem Hydrazinhydrat in Eisessig oder beim Kochen mit Benzhydrazid in Eisessig (Bülow, *B.* **44**, 611). Aus 3-Methyl-pyrazolon-(5) beim Kuppeln mit diazotierter Anilin-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (B.). — Rote Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr leicht löslich in Pyridin mit orangegelber Farbe, die beim Versetzen mit Natronlauge in Blaurot übergeht. Die Lösung in Piperidin wird auf Zusatz von Wasser rot. Sehr schwer löslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln.

Funktionelle Derivate des 4.5-Dioxo-3-methyl-pyrazolins, die durch NH-Veränderung bezw. durch NH- und CO-Veränderung entstanden sind.

1-Phenyl-4.5-dioxo-3-methyl-pyrazolin $C_{10}H_8O_2N_2$ = OC——$C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ *(S. 326).* Schmilzt wasserfrei bei 121° (Auwers, *A.* **378**, 237). — Liefert bei der Einw. von verd. Natronlauge und Umsetzung der entstandenen α-Oxo-β-phenylhydrazono-buttersäure mit α-Benzoyl-phenylhydrazin β-Phenylhydrazono-α-benzoylphenylhydrazono-buttersäure. Beim Erwärmen mit salzsaurem α-Benzoyl-phenylhydrazin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad erhält man 4-Benzolazo-1-phenyl-5-benzoyloxy-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3784).

1-[4-Brom-phenyl]-4.5-dioxo-3-methyl-pyrazolin $C_{10}H_7O_2N_2Br$ = OC——$C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 1-[4-Brom-phenyl]-4-brom-4-nitro-3-methyl-pyrazolon-(5) in Ligroin auf 70—90° (Wislicenus, Göz, *B.* **44**, 3493). — Im durchscheinenden Licht gelbrote, im auffallenden Licht blaurote Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 171—172°. Wird an feuchter Luft oder schon teilweise beim Behandeln mit wasserhaltigen Lösungsmitteln farblos, bei 70° oder beim Aufbewahren im Exsiccator wieder rot. In organischen Mitteln meist leicht löslich. Die alkoh. Lösung entfärbt sich beim Erwärmen, die wäßr. Lösung bei anhaltendem Kochen; beim Abkühlen erhält man fast farblose Nadeln. — Gibt beim Behandeln mit Natriumdisulfit-Lösung ein farbloses Additionsprodukt. Die Lösung in Natronlauge oder Soda-Lösung liefert beim Fällen mit Mineralsäuren α-Oxo-β-[4-brom-phenylhydrazono]-buttersäure. Beim Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbad erhält man Dibromrubazonsäure $CH_3 \cdot C$——$CH \cdot N:C$——$C \cdot CH_3$ / $N \cdot N(C_6H_4Br) \cdot CO$ $OC \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N$ (Syst. No. 3774).

1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin, 1-Phenyl-4-isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_9O_2N_3$ = $HO \cdot N:C$——$C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ *(S. 327).* Absorptionsspektrum in Alkohol und Natriumäthylat-Lösung: Lifschitz, *B.* **47**, 1070.

1-Phenyl-5-phenylimino-4-oximino-3-methyl-pyrazolin bezw. 1-Phenyl-4-nitroso-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{16}H_{14}ON_4$ = $HO \cdot N:C$——$C \cdot CH_3$ / $C_6H_5 \cdot N:C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. $ON \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ / $C_6H_5 \cdot N:C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil und Natriumnitrit in wäßr. Salzsäure im Kältegemisch (Michaelis, *A.* **385**, 15). — Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Die Lösung in Alkohol ist im durchfallenden Licht tiefrot, im auffallenden Licht grün; löslich in Essigester mit rein grüner, in Benzol mit blaugrüner Farbe. Löslich in konz. Säuren und in warmer Natronlauge mit roter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und alkoholisch-wäßriger Salzsäure oder mit Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ in verd. Alkohol 1-Phenyl-4-amino-5-anilino-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3736). Geht beim Erwärmen mit Alkalilaugen oder Säuren, besonders mit Salz-

säure und Natriumnitrit, in die Verbindung $O\left\langle\begin{array}{l}NH\text{——}C\text{———}C\cdot CH_3\\ N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}\right.$ (Syst. No. 4696) über. — $C_{16}H_{14}ON_4 + HCl$. Gelbe Nadeln. Spaltet an der Luft allmählich, mit Wasser sofort Chlorwasserstoff ab.

1 - Phenyl - 5 - p - tolylimino - 4 - oximino - 3 - methyl - pyrazolin bezw. **1 - Phenyl - 4 - nitroso - 3 - methyl - pyrazolon - (5) - p - tolylimid** $C_{17}H_{16}ON_4$ =

$\begin{array}{l}HO\cdot N:C\text{————}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}ON\cdot HC\text{————}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-p-tolylimid und Natriumnitrit in alkoh. Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **385**, 36). — Tiefgrüne Blättchen (aus Alkohol). F: 117°. Löslich in Alkohol, Essigester und Benzol mit grüner Farbe. Löslich in Natronlauge mit roter Farbe. — Reagiert mit Alkalilaugen oder Säuren analog dem 1-Phenyl 5-phenylimino-4-oximino-3-methyl-pyrazolin. — $C_{17}H_{16}ON_4 + HCl$. Rotgelber Niederschlag. F: 152°. Gibt leicht Chlorwasserstoff ab.

1 - Phenyl - 5 - oxo - 4 - phenylhydrazono - 3 - methyl - pyrazolin bezw. **4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 5 - oxy - 3 - methyl - pyrazol** bezw. **4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 3 - methyl - pyrazolon - (5)** $C_{16}H_{14}ON_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{————}C\cdot CH_3\\ \quad\quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:N\cdot C\text{————}C\cdot CH_3\\ \quad\quad HO\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$

bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:N\cdot HC\text{————}C\cdot CH_3\\ \quad\quad O\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 328*). *B.* Beim Erwärmen der alkal. Lösung von α.β-Bis-phenylhydrazono-buttersäure auf dem Wasserbad (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 22). Aus α-Oxo-β-phenylhydrazono-buttersäureäthylester und α-Benzoyl-phenylhydrazin in Methanol auf dem Wasserbad (AUWERS, *A.* **378**, 239). Beim Schmelzen von α.β-Bis-phenylhydrazono-buttersäureäthylester (SCHEIBER, HEROLD, *B.* **46**, 1109). Beim Kochen von α-Phenylhydrazono-acetessigsäureäthylesterazin (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 90) mit Phenylhydrazin in Eisessig (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 2651). Beim Kochen von α.β-Bis-benzoylphenylhydrazono-buttersäureäthylester mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (AU.). Neben 3.5-Dioxo-4-phenylhydrazono-pyrazolidin beim Kochen des ω.ω'-Bis-[α-phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester]-derivats des Phenylhydrazonomalonsäure-dihydrazids (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 92) mit Phenylhydrazin in Eisessig (BÜ., BOZENHARDT, *B.* **43**, 238). Zur Bildung aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Benzoldiazoniumchlorid vgl. MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 260. — Beständig gegen siedende alkoholische Natronlauge (AU.). Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung oder mit Dimethylsulfat und alkoh. Natronlauge 1-Phenyl-5-oxo-4-[methylphenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin und 4-Benzolazo-1-phenyl-5-methoxy-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3784) (AU.). Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Aceton und wäßr. Natronlauge unter Kühlung entsteht 4-Benzolazo-1-phenyl-5-benzoyloxy-3-methyl-pyrazol (AU.).

1 - Phenyl - 5 - oxo - 4 - [2.4 - dichlor - phenylhydrazono] - 3 - methyl - pyrazolin bezw. **[2.4 - Dichlor - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - [1 - phenyl - 5 - oxy - 3 - methyl - pyrazol]** (**[2.4 - Dichlor - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - [1 - phenyl - 3 - methyl - pyrazolon - (5)]**) $C_{16}H_{12}ON_4Cl_2$ =

$\begin{array}{l}C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C\text{————}C\cdot CH_3\\ \quad\quad O\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot C\text{————}C\cdot CH_3\\ \quad\quad HO\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dichlor-benzolazoacetessigsäureäthylester mit Phenylhydrazin in Eisessig (BÜLOW, NEBER, *B.* **45**, 3742). — Ziegelrote Nadeln. F: 195°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Essigester, leicht in Benzol und Chloroform, sehr leicht in Pyridin und Piperidin. — Wird beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf ca. 40° in 1-Phenyl-4-nitro-3-methyl-pyrazolon-(5) und 2.4-Dichlorbenzoldiazoniumnitrat gespalten. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

1 - Phenyl - 5 - oxo - 4 - [4 - nitro - phenylhydrazono] - 3 - methyl - pyrazolin bezw. **[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - [1 - phenyl - 5 - oxy - 3 - methyl - pyrazol]** (**[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - [1 - phenyl - 3 - methyl - pyrazolon - (5)]**) $C_{16}H_{13}O_3N_5$ = $\begin{array}{l}O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{————}C\cdot CH_3\\ \quad\quad O\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$

bezw. $\begin{array}{l}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{————}C\cdot CH_3\\ \quad\quad HO\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 330*). *B.* Beim Kochen von 4-[4-Nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4298) mit Phenylhydrazin in Eisessig (BÜLOW, HECKING, *B.* **44**, 471). — Kaliumsalz. Braune Nadeln.

1-Phenyl-5-oxo-4-[2.4-dinitro-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. [2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol] ([2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{16}H_{12}O_5N_6$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog dem [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol] (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 472). — Violettrote Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Pyridin und den meisten übrigen Lösungsmitteln; sehr leicht löslich in Piperidin mit fuchsinroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

1-Phenyl-5-oxo-4-[methylphenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin $C_{17}H_{16}ON_4$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-4.5-dioxo-3-methyl-pyrazolin durch Einw. von α-Methyl-phenylhydrazin auf dem Wasserbad oder durch Einw. von essigsaurem α-Methyl-phenylhydrazin in verd. Methanol und Eisessig (Auwers, *A.* **378**, 241). Aus 4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung oder mit Dimethylsulfat und alkoh. Natronlauge, neben 4-Benzolazo-1-phenyl-5-methoxy-3-methyl-pyrazol (Au.). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer in Äther und Ligroin. Schwer löslich in kalten Alkalilaugen. Beim Erwärmen mit alkoh. Alkalilauge entsteht eine Verbindung, die bei 60—70° unter Zersetzung schmilzt. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig und Alkohol Methylanilin.

1-Phenyl-5-oxo-4-o-tolylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-o-Toluolazo-1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-o-Toluolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)) $C_{17}H_{16}ON_4$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 330)*. *B.* Analog dem [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol] (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 475). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 181—182°. Schwer löslich in Äther, löslich in Aceton, Alkohol, Essigester und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr leicht in Pyridin und Piperidin. Sehr schwer löslich in warmer verdünnter Kalilauge.

1-Phenyl-5-oxo-4-p-tolylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-p-Toluolazo-1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-p-Toluolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)) $C_{17}H_{16}ON_4$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 330)*. *B.* Beim Kochen von [1-Phenyl-5-oxo-4-p-tolylhydrazono-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester (Syst. No. 3697) mit 10%iger Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen der freien Säure auf 175—180° (Bülow, Göller, *B.* **44**, 2846). Beim Kochen von 4-p-Tolylhydrazono-3-methyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4298) mit Phenylhydrazin in Eisessig (B., Hecking, *B.* **44**, 476). — Orangerote, prismatische Krystalle (aus Eisessig). F: 138,5—140° (B., G.). Löslich in warmer verdünnter Kalilauge (B., H.).

1-Phenyl-5-oxo-4-[2.4-dimethyl-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol] (m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{18}H_{18}ON_4$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 4-[2.4-Dimethyl-phenylhydrazono]-3-methyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4298) mit Phenylhydrazin in Eisessig (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 477). — Gelblichrote Blätter (aus Alkohol); orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Benzol, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Pyridin und Piperidin.

1-Phenyl-5-oxo-4-α-naphthylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-α-Naphthalinazo-1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-α-Naphthalinazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)) $C_{20}H_{16}ON_4$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog dem m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol] (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 478). — Gelblichrote

Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 202—203°. Sehr schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in Aceton und Alkohol, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform, heißem Pyridin und Piperidin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

1-Phenyl-5-oxo-4-β-naphthylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-β-Naphthalinazo-1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-β-Naphthalinazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)) $C_{20}H_{16}ON_4$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4-β-Naphthylhydrazono-3-methyl-isoxazolon-(5) mit Phenylhydrazin für sich oder in Eisessig-Lösung (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 479). — Nadeln. F: 186—187°. Löslich in Piperidin mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichbraun.

1-Phenyl-5-oxo-4-[anthrachinonyl-(2)-hydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. Anthrachinon-⟨2 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol] (Anthrachinon-⟨2 azo 4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{24}H_{16}O_3N_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Anthrachinon-diazoniumsulfat-(2) und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (Möhlau, *B.* **45**, 2240). — Existiert in 2 Formen: a) Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Geht beim Erhitzen auf 110°, bei längerem Aufbewahren sowie bei längerem Erwärmen mit Eisessig oder beim Kochen mit Pyridin in die rote Form über. b) Rote Blättchen (aus Eisessig). Geht in einer warmen Lösung von Nitrobenzol und etwas Alkohol durch Impfen mit der gelben Form in diese über. Beide Formen schmelzen bei 247°. Das Absorptionsspektrum beider Modifikationen ist gleich.

1-Phenyl-5-oxo-4-[2-carboxy-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol] (Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{17}H_{14}O_3N_4$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von [2-Carboxy-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester-oxim (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 204) mit Phenylhydrazin in Eisessig (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 479). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 269—270°. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Essigester und Aceton, sehr leicht in Pyridin und Piperidin.

1-Phenyl-5-oxo-4-[x-nitro-2-carboxy-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. [x-Nitro-benzoesäure]-⟨2 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol] ([x-Nitro-benzoesäure]-⟨2 azo 4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{17}H_{13}O_5N_5$ = $HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus [x-Nitro-2-carboxy-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 204) und Phenylhydrazin in siedendem Eisessig (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 480). — Rotviolette Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 285°. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in wasserhaltigem Piperidin mit blutroter Farbe. Löslich in warmer verdünnter Soda-Lösung.

1-Phenyl-5-oxo-4-[4-(4-oxy-3-carboxy-benzolazo)-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. Salicylsäure-⟨5 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol] (Salicylsäure-⟨5 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{23}H_{18}O_4N_6$ = $HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus α-[4-(4-Oxy-3-carboxy-benzolazo)-phenylhydrazono]-acetessigsäureäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 349) und Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (Bülow, *B.* **44**, 611). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol oder Eisessig). F: 272—273° (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Eisessig. Leicht löslich in Piperidin mit blauroter, in anderen organischen Basen mit orangeroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe. Färbt ungebeizte Baumwolle bräunlichorange.

Verbindung $C_{36}H_{27}O_7N_9S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-oxanilsäure, kuppelt mit Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6), wiederholt Diazotierung und Kuppelung mit Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6), diazotiert noch einmal, kuppelt mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und kocht das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge (BAYER & Co., D.R.P. 247308; *C.* **1912** II, 75; *Frdl.* **10**, 883). — Färbt Baumwolle direkt in rotbraunen Tönen.

$H_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_5(SO_3H)\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_5(SO_3H)\cdot NH\cdot N{:}C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$

[1-Phenyl-3-methyl-pyrazolidyliden-(5)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-hydrazin bezw. [1-Phenyl-3-methyl-pyrazol]-⟨5 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol] ([1-Phenyl-3-methyl-pyrazol]-⟨5 azo 4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{20}H_{18}ON_6$ =

H_2C——$C{=}N\cdot N{=}C$——$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C{:}N\cdot N\cdot C_6H_5$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.

$HC{=}C$——$N{:}N$——C——$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C{:}N\cdot N\cdot C_6H_5$ $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von diazotiertem 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-pyrazol (S. 191) auf eine Lösung von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Eisessig (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 145). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 175°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. Löslich in Natronlauge.

[1-Phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-hydrazin bezw. Antipyrin-⟨4 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol] (Antipyrin-⟨4 azo 4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{21}H_{20}O_2N_6$ =

$CH_3\cdot HC$——$C{:}N\cdot N{:}C$——$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.

$CH_3\cdot C{=}C\cdot N{=}N\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 332*). Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 278, 288.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-(4-nitro-phenyl)-5-oxy-3-methyl-pyrazol] ([4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-(4-nitro-phenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5)])
$C_{16}H_{12}O_5N_6$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$ bezw.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 333*). Sehr leicht löslich in warmem Piperidin mit orangeroter Farbe (BÜLOW, HECKING, *B.* **44**, 474).

1-[2.4-Dinitro-phenyl]-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-Benzolazo-1-[2.4-dinitro-phenyl]-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-Benzolazo-1-[2.4-dinitro-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5)) $C_{16}H_{12}O_5N_6$ =

$C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot N$ bezw. $C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$HO\cdot C\cdot N[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot N$ bezw.

weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Benzolazoacetessigsäureäthylester und 2.4-Dinitrophenylhydrazin (BÜLOW, HECKING, *B.* **44**, 473). Beim Kochen von 4-Phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolon-(5) mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in Essigsäure (B., H.). — Violettrote Nadeln. F: 216—217°. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol, Aceton und Essigester, leicht in Benzol und Chloroform, sehr leicht in Pyridin. Die orangefarbene Lösung in Pyridin wird auf Zusatz von Wasser und Kalilauge rotviolett. Die rotviolette Lösung in Piperidin wird auf Zusatz von Wasser braungelb. Unlöslich in heißer verdünnter Kalilauge. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe.

1-[2.4-Dinitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-(4-oxy-3-carboxy-benzolazo)-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin bezw. Salicylsäure-⟨5 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[1-(2.4-dinitro-phenyl)-5-oxy-3-methyl-pyrazol] (Salicylsäure-⟨5 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[1-(2.4-dinitro-phenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{23}H_{16}O_8N_8$ =

$HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot N$ bezw.

$HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen des 2.4-Dinitro-phenylhydrazons des α-[4-(4-Oxy-3-carboxy-benzolazo)-benzolazo]-acetessigsäureäthylesters (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 349) mit Essigsäureanhydrid (BÜLOW, *B.* **44**, 612). — Hellrote Nadeln. F: 202—203°. Sehr schwer löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in Aceton und Essigester, leicht in Benzol und Chloroform, sehr leicht in Pyridin mit orangeroter und in Piperidin mit blutroter Farbe.

1-Phenyl-5-imino-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. **4-Benzolazo-1-phenyl-5-amino-3-methyl-pyrazol** $C_{16}H_{15}N_5$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C$———$C\cdot CH_3$ / $HN:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $C_6H_5\cdot N:N\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 334)*. Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure 1-Phenyl-4.5-phenylimino-3-methyl-pyrazol $CH_3\cdot C$———C / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C$ >$N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3799) (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 135).

1-Phenyl-5-imino-4-β-naphthylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. **4-β-Naphthalinazo-1-phenyl-5-amino-3-methyl-pyrazol** $C_{20}H_{17}N_5$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C$———$C\cdot CH_3$ / $HN:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid und diazotiertem β-Naphthylamin in Soda-Lösung (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 138). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 117°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Salzsäure. Unlöslich in Alkalilaugen. — Beim Behandeln mit Natriumnitrit und Essigsäure bildet sich 1-Phenyl-4.5-β-naphthylimino-3-methyl-pyrazol $CH_3\cdot C$———C / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C$ >$N\cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 3799).

1-o-Tolyl-5-imino-4-oximino-3-methyl-pyrazolin $C_{11}H_{12}ON_4$ = $HO\cdot N:C$———$C\cdot CH_3$ / $HN:C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid und Natriumnitrit in verd. Essigsäure (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 154). — Hellrote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 195°. Löslich in Alkohol und Äther mit roter, in Essigester mit grüner Farbe.

1-o-Tolyl-5-imino-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. **4-Benzolazo-1-o-tolyl-5-amino-3-methyl-pyrazol** $C_{17}H_{17}N_5$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C$———$C\cdot CH_3$ / $HN:C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. $C_6H_5\cdot N:N\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid und Benzoldiazoniumchlorid in salzsaurer Lösung (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 154). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 118°.

1-p-Tolyl-5-imino-4-oximino-3-methyl-pyrazolin $C_{11}H_{12}ON_4$ = $HO\cdot N:C$———$C\cdot CH_3$ / $HN:C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-5-imino-4-oximino-3-methyl-pyrazolin (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 158). — Bordeauxrote Krystalle. F: 198°. Löslich in Alkohol mit roter, in Essigester mit grüner Farbe.

1-Benzyl-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin, 1-Benzyl-4-isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $HO\cdot N:C$———$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 54). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 152—152,5° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Benzol und heißem Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Silbernitrat in Essigsäure oder bei der Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig 1-Benzyl-4-nitro-3-methyl-pyrazolon-(5). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und nachfolgenden Behandlung des Reaktionsprodukts mit Eisenchlorid-Lösung erhält man die Verbindung $CH_3\cdot C$———$CH\cdot N:C$———$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N$ (Syst. No. 3774). — $NH_4C_{11}H_{10}O_2N_3$.

Gelbes Pulver. F: 175—176°. — $AgC_{11}H_{10}O_3N_3$. Braunes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 179°. Verpufft bei schnellem Erhitzen. Löslich in Eisessig, unlöslich oder schwer löslich in Benzol, Alkohol, Ligroin, Äther und Chloroform.

1-Benzyl-5-oxo-4-p-tolylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-p-Toluolazo-1-benzyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-p-Toluolazo-1-benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5)) $C_{18}H_{18}ON_4$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und p-Toluoldiazoniumsulfat in Essigsäure unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 62). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Äther, Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich mit gelber Farbe in verd. Alkalilaugen und in konz. Mineralsäuren. Die saure Lösung färbt Seide gelb.

1-[4-Methyl-benzyl]-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin, 1-[4-Methyl-benzyl]-4-isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{13}O_2N_3$ = $HO\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$. *B.* Aus 1-[4-Methyl-benzyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) und Natriumnitrit in salzsäurehaltigem Wasser unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 76). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 154° (Zers.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Essigsäure. — Bei der Einw. von Silbernitrat in Eisessig entsteht eine gelbe Silberverbindung vom Zersetzungspunkt ca. 188°.

1.1'-Malonyl-bis-[5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin] bezw. 1.1'-Malonyl-bis-[4-benzolazo-5-oxy-3-methyl-pyrazol] (1.1'-Malonyl-bis-[4-benzolazo-3-methyl-pyrazolon-(5)]) $C_{23}H_{20}O_4N_8$ = $\left[\begin{matrix}CH_3\cdot C{=}N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CO\end{matrix}>N\cdot CO\right]_2 CH_2$ bezw. $\left[\begin{matrix}CH_3\cdot C{=}N \\ C_6H_5\cdot N:N\cdot C:C(OH)\end{matrix}>N\cdot CO\right]_2 CH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Neben 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin beim Erhitzen des Bis-[α-phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester]-derivats des Malonsäuredihydrazids (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 90) über den Schmelzpunkt (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 241). — Gelbrote Krystalle (aus Pyridin). F: 225,5°. — Wird beim Kochen mit 10%iger Kalilauge, Ammoniak oder Pyridin in 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin und Malonsäure gespalten.

5-Oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin-carbonsäure-(1)-amidin, 4-Isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amidin $C_5H_7O_2N_5$ = $HO\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N[C(:NH)\cdot NH_2]\cdot N$. *B.* Aus 3-Methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amidin und salpetriger Säure (SCHESTAKOW, KASAKOW, Ж. **44**, 1319; *C.* **1913** I, 29). — Hellgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 222°.

5-Oxo-4-[4-(4-oxy-3-carboxy-benzolazo)-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin-carbonsäure-(1)-amid bezw. Salicylsäure-⟨5 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[5-oxy-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid] (Salicylsäure-⟨5 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-3-methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid]) $C_{18}H_{15}O_5N_7$ = $HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von α-[4-(4-Oxy-3-carboxy-benzolazo)-phenylhydrazono]-acetessigsäureäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 349) mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in Essigsäure (BÜLOW, *B.* **44**, 613). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 280°. Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigester, sehr schwer in Alkohol, schwer in Eisessig. Löslich in wäßr. Pyridin mit orangeroter Farbe, sehr leicht löslich in wäßr. Piperidin mit blutroter Farbe, die beim Einleiten von Kohlendioxyd in Orange übergeht. Löst sich in konz. Schwefelsäure blaurot.

1-[2-Carboxy-phenyl]-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin, 1-[2-Carboxy-phenyl]-4-isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_9O_4N_3$ =
$HO\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$
. *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Natriumnitrit und Ansäuern mit verd. Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **373**, 167). — Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 139°, wasserfrei bei 200° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform. Leicht löslich in Alkalilaugen.

1-[2-Carboxy-phenyl]-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-Benzolazo-1-[2-carboxy-phenyl]-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-Benzolazo-1-[2-carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5)) $C_{17}H_{14}O_3N_4$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$
bezw.
$C_6H_5\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$
bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Versetzen von 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid und Ansäuern mit Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **373**, 169). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in Alkalilaugen.

1-[3-Carboxy-phenyl]-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin, 1-[3-Carboxy-phenyl]-4-isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_9O_4N_3$ =
$HO\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$
. *B.* Aus 1-[3-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) und Natriumnitrit in Essigsäure (MICHAELIS, HORN, *A.* **373**, 217). — Orangerote Nadeln. F: 242°.

1-[3-Carboxy-phenyl]-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-Benzolazo-1-[3-carboxy-phenyl]-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-Benzolazo-1-[3-carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5)) $C_{17}H_{14}O_3N_4$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$
bezw.
$C_6H_5\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$
bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-[3-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) und Benzoldiazoniumchlorid in verd. Essigsäure (MICHAELIS, HORN, *A.* **373**, 217). — Orangegelbe Blättchen. F: 245°.

1-[4-Carboxy-phenyl]-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin, 1-[4-Carboxy-phenyl]-4-isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_9O_4N_3$ =
$HO\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$
. *B.* Aus 1-[4-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) und Natriumnitrit in Essigsäure (MICHAELIS, HORN, *A.* **373**, 215). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 253°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. Löslich in Alkalilaugen.

1-[4-Carboxy-phenyl]-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-Benzolazo-1-[4-carboxy-phenyl]-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-Benzolazo-1-[4-carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5)) $C_{17}H_{14}O_3N_4$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$
bezw.
$C_6H_5\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-[4-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) und Benzoldiazoniumchlorid in Essigsäure (MICHAELIS, HORN, *A.* **373**, 215). — Gelbe Nadeln. F: 277°.

1-Piperonyl-5-oxo-4-oximino-3-methyl-pyrazolin, 1-Piperonyl-4-isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{11}O_4N_3$ =
$HO\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N\left(CH_2\cdot C_6H_3{<}{}^{O}_{O}{>}CH_2\right)\cdot N$
. *B.* Aus 1-Piperonyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Natriumnitrit in Essigsäure unter Eiskühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 473). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin. Leicht löslich in Natronlauge und Ammoniak.

1-Nitroso-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin bezw. 4-Benzolazo-1-nitroso-5-oxy-3-methyl-pyrazol (4-Benzolazo-1-nitroso-3-methyl-pyrazolon-(5))
$C_{10}H_9O_2N_5$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(NO)\cdot N$
bezw.
$C_6H_5\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$HO\cdot C\cdot N(NO)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Benzolazo-5-oxy-3-methyl-pyrazol beim Behandeln mit Natrium-

nitrit in Essigsäure oder bei kurzem Einleiten von salpetriger Säure in die Eisessig-Lösung (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 2656). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 135° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin. — Wird beim Kochen mit Alkohol und Aceton zersetzt. Beim Kochen mit verd. Natronlauge, 15%iger Salzsäure oder Eisessig bildet sich 4-Benzolazo-5-oxy-3-methyl-pyrazol.

3. ***2.5 - Dioxo - 4 - methylen - imidazolidin, 5 - Methylen - hydantoin*** $C_4H_4O_2N_2 = \begin{matrix} CH_2:C\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$.

5 - Nitromethylen - hydantoin, „Nitropyruvinureid" $C_4H_3O_4N_3 = \begin{matrix} O_2N\cdot CH:C\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ s. *Hptw. Bd. XXV, S. 478.*

3. Dioxo-Verbindungen $C_5H_6O_2N_2$.

1. ***2.6-Dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***2.6-Dioxy-4-methyl-pyrimidin*** $C_5H_6O_2N_2 = HC\!<\!\begin{matrix} C(CH_3)\cdot NH \\ CO\text{———}NH \end{matrix}\!>\!CO$ bezw. $HC\!<\!\begin{matrix} C(CH_3)\cdot N \\ C(OH):N \end{matrix}\!>\!C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, *4-Methyl-uracil (S. 342). B.* Zur Bildung aus β-Ureido-crotonsäure-äthylester (BEHREND, *A.* **229**, 8) vgl. BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 109. Bei der Reduktion von 6-Oxo-2-oximino-4-methyl-tetrahydropyrimidin (s. u.) mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure in der Wärme (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **48**, 294). Bei der Reduktion von β-[6-Oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)-mercapto]-α-oximino-propionsäure (Syst. No. 3635) mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure bei 50—60° (J., SH., *Am.* **48**, 292). Beim Erhitzen von 2.6-Dioxy-4-oxy-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3636) mit siedender Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in Gegenwart von rotem Phosphor (J., CHERNOFF, *Am. Soc.* **36**, 1747). — Krystallisiert meistens in Nadeln, manchmal auch in Oktaedern oder Prismen (BE., STRUVE, *A.* **378**, 157). F: 270—280° (korr.) (Zers.) (BI., H.), 280—290° (Zers.) (BE., ST.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 562,4 kcal/Mol (im Vakuum gewogen) (WREDE, *Ph. Ch.* **75**, 94; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. II [Berlin 1923], S. 1615). Ist vollständig löslich in kalter 10%iger Kalilauge (BE., ST.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Gegenwart von Kalilauge bei Zimmertemperatur Uracil-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3697), in Gegenwart von wäßr. Ammoniak bei 60—80° Uracil-carbonsäure-(4)-amid (BE., ST., *A.* **378**, 158, 161, 167). Liefert in saurer oder alkalischer Lösung beim Behandeln mit Formaldehyd 5-Oxymethyl-4-methyl-uracil (Syst. No. 3636) (BE., KIRCHER, *A.* **385**, 293). Einw. von Acetobromglucose auf das Silbersalz in siedendem Toluol oder Xylol: E. FISCHER, HELFERICH, *B.* **47**, 216.

2-Oxo-6-methylimino-4-methyl-tetrahydropyrimidin bezw. 6-Methylamino-4-methyl-pyrimidon-(2) (2-Oxy-6-methylamino-4-methyl-pyrimidin) $C_6H_9ON_3 = HC\!<\!\begin{matrix} C(CH_3)\text{———}NH \\ C(:N\cdot CH_3)\cdot NH \end{matrix}\!>\!CO$ bezw. $HC\!<\!\begin{matrix} C(CH_3)\text{——}NH \\ C(NH\cdot CH_3):N \end{matrix}\!>\!CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen von 2-Äthylmercapto-6-methylamino-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635) mit konz. Salzsäure (JOHNS, *J. biol. Chem.* **11**, 395). — Krystalle (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei ca. 290°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Essigsäure. — Behandlung mit konz. Schwefelsäure + Salpetersäure (D: 1,5) ergibt 5-Nitro-2-oxy-6-methylamino-4-methyl-pyrimidin (S. 329).

2 - Oxo - 6 - äthylimino - 4 - methyl - tetrahydropyrimidin bezw. 6 - Äthylamino-4 - methyl - pyrimidon - (2) (2-Oxy-6-äthylamino-4-methyl-pyrimidin) $C_7H_{11}ON_3 = HC\!<\!\begin{matrix} C(CH_3)\text{———}NH \\ C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH \end{matrix}\!>\!CO$ bezw. $HC\!<\!\begin{matrix} C(CH_3)\text{———}NH \\ C(NH\cdot C_2H_5):N \end{matrix}\!>\!CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 2-Äthylmercapto-6-äthylamino-4-methyl-pyrimidin mit konz. Salzsäure (JOHNS, BAUMANN, *J. biol. Chem.* **15**, 121). — Prismen (aus Wasser). F: 245° bis 250° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und in heißem Wasser, unlöslich in Äther. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Geht bei der Einw. von konz. Schwefelsäure + Salpetersäure (D: 1,5) in 5-Nitro-2-oxy-6-äthylamino-4-methyl-pyrimidin über. — $C_7H_{11}ON_3 + HCl$. Platten. F: 214—215°. Leicht löslich in Wasser.

6 - Oxo - 2 - oximino - 4 - methyl - tetrahydropyrimidin $C_5H_7O_2N_3 = HC\!<\!\begin{matrix} C(CH_3)\cdot NH \\ CO\text{——}NH \end{matrix}\!>\!C:N\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Stehenlassen einer alkal. Lösung von [6-Oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäure (Syst. No. 3635) oder von [6-Oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)-mercapto]-brenztraubensäure (Syst. No. 3635) mit salz-

saurem Hydroxylamin (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **48**, 287, 291). — Blöcke (aus nicht zu konzentrierten wäßrigen Lösungen bei langsamem Abkühlen), zu Scheiben angeordnete Prismen (aus sehr konzentrierten wäßrigen Lösungen bei schnellem Abkühlen); enthält $^1/_2$ H_2O. F: 225° bis 228° (Aufbrausen). Löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser; unlöslich in absol. Alkohol. — Geht bei der Reduktion mit Zinnchlorür + verd. Salzsäure in 4-Methyl-uracil über.

2.6-Dioxo-1.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin, 1.4-Dimethyl-uracil $C_6H_8O_2N_2$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot NH}{CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ *(S. 346). B.* Beim Digerieren von 2-Äthylmercapto-6-oxo-1.4-dimethyl-dihydropyrimidin (Syst. No. 3635) mit konz. Salzsäure (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1859). — Gibt beim Behandeln mit einem Gemisch von Salpetersäure (D: 1,52) und Phosphorsäureanhydrid unter Kühlung 5-Nitro-1.4-dimethyl-uracil (S. 329) (HENKEL, *A.* **378**, 182).

1-Äthyl-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 1-Äthyl-4-methyl-uracil $C_7H_{10}O_2N_2$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3){-}NH}{CO\cdot N(C_2H_5)}{>}CO$ *(S. 347). B.* Zur Bildung durch Äthylierung von 4-Methyl-uracil vgl. BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 314. — Gibt bei der Einw. von Bromwasser 1-Äthyl-5.5-dibrom-4-oxy-4-methyl-hydrouracil (Syst. No. 3636). Beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure entstehen 1-Äthyl-5-nitro-uracil-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3697) und eine Verbindung $C_7H_6O_5N_4$ (s. u.).

Verbindung $C_7H_6O_5N_4$. *B.* Neben 1-Äthyl-5-nitro-uracil-carbonsäure-(4) beim Erwärmen von 1-Äthyl-4-methyl-uracil mit Salpeterschwefelsäure (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 320). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Entwickelt bei 180° braune Dämpfe und ist bei 220° völlig zersetzt. Leicht löslich in verd. Natronlauge; wird aus der alkal. Lösung durch Salzsäure nicht wieder abgeschieden.

3-Äthyl-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 3-Äthyl-4-methyl-uracil $C_7H_{10}O_2N_2$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot N(C_2H_5)}{CO{-}{-}{-}{-}NH}{>}CO$ *(S. 347). B.* Zur Bildung durch Äthylierung von 4-Methyl-uracil vgl. BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 314. — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser 3-Äthyl-5.5-dibrom-4-oxy-4-methyl-hydrouracil (Syst. No. 3636). Beim Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure erhält man 3-Äthyl-5-nitro-uracil (S. 314).

1.3-Diäthyl-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 1.3-Diäthyl-4-methyl-uracil $C_9H_{14}O_2N_2$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot N(C_2H_5)}{CO{-}{-}{-}N(C_2H_5)}{>}CO$ *(S. 348). B.* Zur Bildung durch Äthylierung von 4-Methyl-uracil vgl. BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 314. — Krystalle (aus Ligroin). F: 52—54°.

1-Propyl-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 1-Propyl-4-methyl-uracil $C_8H_{12}O_2N_2$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3){-}{-}{-}{-}NH}{CO\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Neben 3-Propyl-4-methyl-uracil beim Erhitzen von 4-Methyl-uracil mit Propyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 322). — Krystalle (aus Wasser). F: 184°.

3-Propyl-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 3-Propyl-4-methyl-uracil $C_8H_{12}O_2N_2$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)}{CO{-}{-}{-}{-}{-}{-}NH}{>}CO$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 170—172° (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 322).

1-Propyl-2.6-dioxo-3.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin, 1-Propyl-3.4-dimethyl-uracil $C_9H_{14}O_2N_2$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3){-}{-}N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Beim Behandeln von 3.4-Dimethyl-uracil mit Propyljodid und Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol oder von 1-Propyl-4-methyl-uracil mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 324). — Krystalle (aus Wasser). F: 85—87°.

3-Propyl-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin, 3-Propyl-1.4-dimethyl-uracil $C_9H_{14}O_2N_2$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)}{CO{-}{-}{-}{-}{-}N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Dimethyl-uracil mit Propyljodid und Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol oder beim Behandeln von 3-Propyl-4-methyl-uracil mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 324). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 52—54°.

3-Äthyl-1-propyl-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 3-Äthyl-1-propyl-4-methyl-uracil $C_{10}H_{16}O_2N_2$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3){-}N(C_2H_5)}{CO\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Beim Kochen von 3-Äthyl-4-methyl-uracil mit Propyljodid und Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol oder von 1-Propyl-4-methyl-uracil mit Äthylbromid und Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 323). — Krystalle (aus Äther). F: 63—65°.

1-Äthyl-3-propyl-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 1-Äthyl-3-propyl-4-methyl-uracil $C_{10}H_{16}O_2N_2 = HC{<}{C(CH_3)\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5) \atop CO\text{———}N(C_2H_5)}{>}CO$. *B:* Beim Kochen von 3-Propyl-4-methyl-uracil mit Äthylbromid und Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 323). — Krystalle (aus Ligroin). F: 38—40°.

1(oder 3)-Isobutyl-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 1(oder 3)-Isobutyl-4-methyl-uracil $C_9H_{14}O_2N_2 = HC{<}{C(CH_3)\text{———}NH \atop CO\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}{>}CO$ oder $HC{<}{C(CH_3)\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2] \atop CO\text{———}NH}{>}CO$. *B.* Neben dem niedrigerschmelzenden Isomeren (s. die folgende Verbindung) beim Kochen von 4-Methyl-uracil mit Isobutyljodid in alkoh. Kalilauge (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 326). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195—196°.

3(oder 1)-Isobutyl-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 3(oder 1)-Isobutyl-4-methyl-uracil $C_9H_{14}O_2N_2 = HC{<}{C(CH_3)\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2] \atop CO\text{———}NH}{>}CO$ oder $HC{<}{C(CH_3)\text{———}NH \atop CO\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}{>}CO$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Wasser). F: 133—135° (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 327).

1-Allyl-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 1-Allyl-4-methyl-uracil $C_8H_{10}O_2N_2 = HC{<}{C(CH_3)\text{———}NH \atop CO\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)}{>}CO$. *B.* Neben 3-Allyl-4-methyl-uracil beim Erhitzen von 4-Methyl-uracil mit Allyljodid in alkoh. Kalilauge (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 325). — Krystalle (aus Wasser). F: 180—182°.

3-Allyl-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 3-Allyl-4-methyl-uracil $C_8H_{10}O_2N_2 = HC{<}{C(CH_3)\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2) \atop CO\text{———}NH}{>}CO$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 168—169° (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 325).

1-Allyl-2.6-dioxo-3.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin, 1-Allyl-3.4-dimethyl-uracil $C_9H_{12}O_2N_2 = HC{<}{C(CH_3)\text{———}N(CH_3) \atop CO\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)}{>}CO$. *B.* Beim Behandeln von 3.4-Dimethyl-uracil mit Allyljodid und Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 326). — Krystalle (aus Äther). F: 59—61°.

3-Allyl-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin, 3-Allyl-1.4-dimethyl-uracil $C_9H_{12}O_2N_2 = HC{<}{C(CH_3)\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2) \atop CO\text{———}N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Behandeln von 1.4-Dimethyl-uracil mit Allyljodid und Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol oder von 3-Allyl-4-methyl-uracil mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 326). — Krystalle (aus Äther). F: 45—47°.

2.6-Dioxo-4-chlormethyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2.6-Dioxy-4-chlormethyl-pyrimidin** $C_5H_5O_2N_2Cl = HC{<}{C(CH_2Cl)\cdot NH \atop CO\text{———}NH}{>}CO$ bezw. $HC{<}{C(CH_2Cl)\cdot N \atop C(OH)\text{==}N}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **4-Chlormethyl-uracil.** *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dioxy-4-äthoxymethyl-pyrimidin (Syst. No. 3636) mit konz. Salzsäure auf 100° (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **36**, 1746). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich je nach Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 204° und 215°. Reizt zum Niesen. Gibt bei folgeweiser Umsetzung mit Silbersulfat und Barytwasser 2.6-Dioxy-4-oxymethyl-pyrimidin.

5-Brom-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin, 5-Brom-1.4-dimethyl-uracil $C_6H_7O_2N_2Br = BrC{<}{C(CH_3)\cdot NH \atop CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Wurde einige Male beim Behandeln von 5-Amino-1.4-dimethyl-uracil (Syst. No. 3616) mit Bromwasser erhalten (HENKEL, *A.* **378**, 184). — Krystalle. F: 243°.

1-Äthyl-5-brom-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 1-Äthyl-5-brom-4-methyl-uracil $C_7H_9O_2N_2Br = BrC{<}{C(CH_3)\cdot NH \atop CO\cdot N(C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Beim Kochen von 1-Äthyl-5.5-dibrom-4-oxy-4-methyl-hydrouracil (Syst. No. 3636) mit 95%igem Alkohol (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 319). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 203—206°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 150—160° 1-Äthyl-5-amino-4-methyl-uracil (Syst. No. 3616).

3-Äthyl-5-brom-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 3-Äthyl-5-brom-4-methyl-uracil $C_7H_9O_2N_2Br = BrC{<}{C(CH_3)\cdot N(C_2H_5) \atop CO\text{———}NH}{>}CO$. *B.* Beim Kochen von 3-Äthyl-5.5-dibrom-4-oxy-4-methyl-hydrouracil (Syst. No. 3636) mit 95%igem Alkohol (BEHREND,

Bückendorff, *A.* **385**, 316). — Krystalle. F: 234—236°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Liefert beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 150—160° 3-Äthyl-5-amino-4-methyl-uracil (Syst. No. 3616).

5-Nitro-2-oxo-6-methylimino-4-methyl-tetrahydropyrimidin bezw. 5-Nitro-6-methylamino-4-methyl-pyrimidon-(2) (5-Nitro-2-oxy-6-methylamino-4-methyl-pyrimidin) $C_6H_8O_3N_4 = O_2N\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\text{——}NH}{C(:N\cdot CH_3)\cdot NH}{>}CO$ bezw. $O_2N\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\text{——}NH}{C(NH\cdot CH_3):N}{>}CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 2-Oxy-6-methylamino-4-methyl-pyrimidin (S. 326) mit konz. Schwefelsäure + Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung (Johns, *J. biol. Chem.* **11**, 396). — Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 250°. Unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in heißem Wasser. — Wird in ammoniakalischer Lösung durch Ferrosulfat zu 2-Oxy-5-amino-6-methylamino-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3616) reduziert.

5-Nitro-2-oxo-6-äthylimino-4-methyl-tetrahydropyrimidin bezw. 5-Nitro-6-äthylamino-4-methyl-pyrimidon-(2) (5-Nitro-2-oxy-6-äthylamino-4-methyl-pyrimidin) $C_7H_{10}O_3N_4 = O_2N\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\text{——}NH}{C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH}{>}CO$ bezw. $O_2N\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\text{——}NH}{C(NH\cdot C_2H_5):N}{>}CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Behandeln von 2-Oxy-6-äthylamino-4-methyl-pyrimidin (S. 326) mit konz. Schwefelsäure + Salpetersäure (D: 1,5) bei 60—70° (Johns, Baumann, *J. biol. Chem.* **15**, 123). — Nadeln (aus Wasser). Verkohlt bei 260—265°. Unlöslich in Äther, etwas löslich in heißem Alkohol und Benzol. Löslich in verd. Salzsäure und in Eisessig. Löslich in verd. Alkalien mit gelber Farbe; löslich in heißem Ammoniak. — Wird in ammoniakalischer Lösung durch Ferrosulfat zu 2-Oxy-5-amino-6-äthylamino-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3616) reduziert.

5-Nitro-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin, 5-Nitro-1.4-dimethyl-uracil $C_6H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot NH}{CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ *(S. 351)*. *B.* Beim Eintragen von 1.4-Dimethyl-uracil in ein Gemisch aus Salpetersäure (D: 1,52) und Phosphorsäureanhydrid unter Kühlung mit Kältegemisch (Henkel, *A.* **378**, 182). — Hellgelbe Prismen (aus Wasser). F: 229—230° (Zers.)[1]. — Liefert beim Behandeln mit amalgamiertem Aluminium in siedender schwach ammoniakalischer Lösung 5-Amino-1.4-dimethyl-uracil (Syst. No. 3616).

5-Nitro-2.6-dioxo-3.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin, 5-Nitro-3.4-dimethyl-uracil $C_6H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot N(CH_3)}{CO\text{————}NH}{>}CO.$

a) Präparat von Henkel. *B.* Beim Eintragen von 3.4-Dimethyl-uracil in ein Gemisch aus Salpetersäure (D: 1,52) und Phosphorsäureanhydrid unter Kühlung mit Kältegemisch (Henkel, *A.* **378**, 174). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 249—250°. — Liefert beim Kochen mit amalgamiertem Aluminium in schwach ammoniakalischer Lösung 5-Amino-3.4-dimethyl-uracil (Syst. No. 3616).

b) Präparat von Johns, Baumann. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-6-amino-3.4-dimethyl-pyrimidon-(2) (s. u.) mit 25%iger Schwefelsäure im Rohr auf 160° (Johns, Baumann, *J. biol. Chem.* **16**, 139). — Prismen (aus Wasser). F: 191°. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Benzol, unlöslich in Äther. Leicht löslich in Alkalien. — Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,5) + konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 3-Methyl-5-nitro-uracil.

5-Nitro-2-oxo-6-imino-3.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin bezw. 5-Nitro-6-amino-3.4-dimethyl-pyrimidon-(2) $C_6H_8O_3N_4 = O_2N\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot N(CH_3)}{C(:NH)\text{——}NH}{>}CO$ bezw. $O_2N\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot N(CH_3)}{C(NH_2)\text{====}N}{>}CO$. *B.* Beim Schütteln von 5-Nitro-2-oxy-6-amino-4-methyl-pyrimidin *(Hptw. Bd. XXIV, S. 351)* in wäßrig-alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat (Johns, Baumann, *J. biol. Chem.* **16**, 138). — Wasserhaltige Prismen (aus Wasser); enthält nach 1—2-tägigem Trocknen über Schwefelsäure $^1/_2$ H_2O. Schwärzt sich bei ca. 170°, zersetzt sich bei 190—195°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Benzol, unlöslich in Äther. Löslich in verd. Salzsäure und in Eisessig. Ziemlich leicht löslich in Ammoniak, löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Geht beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure im Rohr auf 160° in 5-Nitro-3.4-dimethyl-uracil (F: 191°) über.

---

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt der von Lehmann, *A.* **253**, 84 durch Erhitzen von 5-Nitro-4-methyl-uracil-kalium mit Methyljodid im Rohr auf 120° erhaltenen Verbindung im *Hauptwerk;* Henkel (*A.* **378**, 175) erhielt bei dem Verfahren von Lehmann nur schmierige Produkte.

6-Oxo-2-thion-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 4-Methyl-2-thio-uracil (6-Oxy-2-mercapto-4-methyl-pyrimidin) $C_5H_6ON_2S = HC{<}{\substack{C(CH_3)\cdot NH \\ CO\text{———}NH}}{>}CS$ bezw. desmotrope Formen *(S. 351)*. *B.* Beim Erwärmen von β-Thioureido-crotonsäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 230) mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbade (BRIGL, *B.* **45**, 1562). Bei der Reduktion von 6-Oxy-2-[phenacylmercapto]-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635) mit Aluminiumamalgam in alkoh. Lösung oder mit Phenylhydrazin in Eisessig bei 100°, von 6-Oxy-2-[β-oximino-β-phenyl-äthylmercapto]-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635) mit Natrium- oder Aluminiumamalgam in Alkohol, mit Ferrosulfat und wäßr. Ammoniak oder mit Zinkstaub und Ameisensäure, von 6-Oxy-2-[β-phenylhydrazono-β-phenyl-äthylmercapto]-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635) mit Natrium- oder Aluminiumamalgam in Alkohol (JOHNSON, MORAN, *Am.* **48**, 316, 317, 318, 319). Bei der Reduktion von β-[6-Oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)-mercapto]-α-oximino-propionsäure (Syst. No. 3635) mit Zinkstaub und Ameisensäure (J., SHEPARD, *Am.* **48**, 292). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt und zersetzt sich nicht unterhalb 300° (J., SH.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol 1.3-Diamino-butan (J., JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1860).

2. ***2.4-Dioxo-5-methyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***2.4-Dioxy-5-methyl-pyrimidin*** $C_5H_6O_2N_2 = CH_3\cdot C{<}{\substack{CO\cdot NH \\ CH\cdot NH}}{>}CO$ bezw. $CH_3\cdot C{<}{\substack{C(OH){:}N \\ CH\text{——}N}}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***5-Methyl-uracil, Thymin*** *(S. 353)*. *V.* In Kabeljau-Rogen (KÖNIG, GROSSFELD, *Bio. Z.* **54**, 372). — *B.* Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von 2-Thiothymin mit Chloressigsäure (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* **43**, 29). Beim Kochen von 4-Mercapto-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635) mit starker Salzsäure (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* **43**, 33). Beim Erhitzen des Bariumsalzes der Thyminsäure (s. in der 4. Hauptabteilung, Kohlenhydrate) mit siedender verdünnter Schwefelsäure (STEUDEL, BRIGL, *H.* **70**, 402). Bei der Hydrolyse der Nucleinsäure aus Pankreas mit Schwefelsäure (FEULGEN, *H.* **88**, 373). — Krystalle (aus Alkohol). F: 340° (WH., MCF.). 100 Tle. Wasser lösen bei 23° 0,303 Tle. (WH., MCF.). — Über physiologisches Verhalten von Thymin und sein Schicksal im Organismus vgl. MENDEL, MYERS, *C.* **1910** I, 1737. — $NaC_5H_5O_2N_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser (MYERS, *J. biol. Chem.* 7, 252). — $KC_5H_5O_2N_2 + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln. Aus wäßr. Lösung durch Alkohol fällbar (M.). — $HgC_5H_4O_2N_2$. Niederschlag (MY.). — $PbC_5H_4O_2N_2 + 2H_2O$. Nadeln (MY.).

2.4-Dioxo-1.5-dimethyl-tetrahydropyrimidin, 3.5-Dimethyl-uracil, 3-Methyl-thymin $C_6H_8O_2N_2 = CH_3\cdot C{<}{\substack{CO\text{——}NH \\ CH\cdot N(CH_3)}}{>}CO$ *(S. 355)*. *B.* Beim Kochen von 4-Methyl-mercapto-1.5-dimethyl-pyrimidon-(2) (Syst. No. 3635) mit Salzsäure (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* **43**, 35). — F: 284°.

3-Benzyl-2.4-dioxo-5-methyl-tetrahydropyrimidin, 1-Benzyl-5-methyl-uracil, 1-Benzyl-thymin $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C{<}{\substack{CO\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5) \\ CH\text{————}NH}}{>}CO$ *(S. 356)*. *B.* Beim Erhitzen von 1-Benzyl-2.6-dioxo-5-methyl-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3697) auf 285—295° (JOHNSON, ZEE, *Am.* **49**, 293).

4-Oxo-2-thion-5-methyl-tetrahydropyrimidin, 5-Methyl-2-thio-uracil, 2-Thio-thymin (4-Oxy-2-mercapto-5-methyl-pyrimidin) $C_5H_6ON_2S = CH_3\cdot C{<}{\substack{CO\cdot NH \\ CH\cdot NH}}{>}CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Natrium-α-formyl-propionsäureäthylester mit Thioharnstoff in Alkohol oder in Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* **43**, 25). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). 100 Tle. Wasser von 20° lösen 0,133 Tle. Gibt beim Eindampfen mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung Thymin. — $NaC_5H_5ON_2S + 1{,}5H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°. Leicht löslich in Wasser. — $KC_5H_5ON_2S + H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — $CuC_5H_4ON_2S + H_2O$. Grüner, amorpher Niederschlag.

2-Oxo-4-thion-5-methyl-tetrahydropyrimidin, 5-Methyl-6-thio-uracil, 6-Thio-thymin (2-Oxy-4-mercapto-5-methyl-pyrimidin) $C_5H_6ON_2S = CH_3\cdot C{<}{\substack{CS\cdot NH \\ CH\cdot NH}}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von 4-Mercapto-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635) mit Salzsäure (1 Tl. konz. Säure + 1 Tl. Wasser) (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* **43**, 34). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 330° (Aufschäumen). — Geht beim Kochen mit starker Salzsäure leicht in Thymin über. Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge 2-Oxy-4-methylmercapto-5-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635).

2.4-Dithion-5-methyl-tetrahydropyrimidin, 2.6-Dithio-5-methyl-uracil, 2.6-Dithio-thymin (2.4-Dimercapto-5-methyl-pyrimidin) $C_5H_6N_2S_2 = CH_3\cdot C{<}{CS\cdot NH \atop CH\cdot NH}{>}CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Behandeln von 4-Mercapto-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin mit Chlorwasserstoff bei 215° (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* **43**, 33). — Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 281° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser; löslich in Ammoniak.

3. ***4.5-Dioxo-3-äthyl-pyrazolin*** $C_5H_6O_2N_2 = {OC{-}C\cdot C_2H_5 \atop OC\cdot NH\cdot N}$.

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-äthyl-pyrazolin bezw. 4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-3-äthyl-pyrazol (4-Benzolazo-1-phenyl-3-äthyl-pyrazolon-(5)) $C_{17}H_{16}ON_4 = {C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C{-}C\cdot C_2H_5 \atop OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ bezw. ${C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C{-}C\cdot C_2H_5 \atop HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Propionylglyoxylsäureäthylester (Ergw. Bd. III, S. 260) mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig oder aus Propionylessigsäureäthylester (Ergw. Bd. III, S. 235) bei aufeinanderfolgender Einw. von Benzoldiazoniumchlorid und Phenylhydrazin (WAHL, DOLL, *C. r.* **154**, 1239; *Bl.* [4] **13**, 475). — Orangegelbe Krystalle. F: 109°.

4. ***5 (bezw. 3)-Oxo-3 (bezw. 5)-acetyl-pyrazolin, 3 (bezw. 5)-Acetyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_5H_6O_2N_2 = {H_2C{-}C\cdot CO\cdot CH_3 \atop OC\cdot NH\cdot N}$ bezw. ${HC{=}C\cdot CO\cdot CH_3 \atop OC\cdot NH\cdot NH}$ bezw. weitere desmotrope Formen.

1-Phenyl-3-[α-phenylhydrazono-äthyl]-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{16}ON_4 = {H_2C{-}C\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3 \atop OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem bei der Ozonspaltung des β-Methyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton-γ-essigsäure-methylesters (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 483) oder aus β-Brom-lävulinsäure-methylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 236) durch Behandlung mit Wasser entstehenden β-Oxy-lävulinsäure-methylester beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 161, 163). — Blättchen (aus Benzol). F: 210—211° (korr.). Färbt sich mit Schwefelsäure erst oliv, dann blaugrün.

5. ***5 (bezw. 3)-Oxo-3 (bezw. 5)-methyl-4-formyl-pyrazolin, 3 (bezw. 5)-Methyl-4-formyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_5H_6O_2N_2 = {OHC\cdot HC{-}C\cdot CH_3 \atop OC\cdot NH\cdot N}$ bezw. ${OHC\cdot C{=}C\cdot CH_3 \atop OC\cdot NH\cdot NH}$ bezw. weitere desmotrope Formen.

1-Phenyl-3-methyl-4-formyl-pyrazolon-(5), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-aldehyd-(4) $C_{11}H_{10}O_2N_2 = {OHC\cdot HC{-}C\cdot CH_3 \atop OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von [1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-(4)]-[indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3888) mit 10%iger Natronlauge (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 72). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 173—174°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in heißem Wasser; die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind hellgelb, die wäßr. Lösung ist farblos. Löslich in Soda und Ammoniak. Gibt ein schwer lösliches Silbersalz. Die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braun. — Gibt beim Erwärmen mit Hydrazinsulfat in wäßr. Alkohol das entsprechende Azin (S. 333). Liefert bei der Einw. von Anthranilsäure in Gegenwart von verd. Säuren 1-Phenyl-3-methyl-4-[2-carboxy-phenyliminomethyl]-pyrazolon-(5) (S. 332).

1-Phenyl-3-methyl-4-phenyliminomethyl-pyrazolon-(5) bezw. 1-Phenyl-3-methyl-4-anilinomethylen-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{15}ON_3 = {C_6H_5\cdot N{:}CH\cdot HC{-}C\cdot CH_3 \atop OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ bezw. ${C_6H_5\cdot NH\cdot CH{:}C{-}C\cdot CH_3 \atop OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 357*). *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4) (Syst. No. 3697) mit Anilin auf 150° (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* **46**, 3402). — Grünstichig gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 151—152° (W., E., K.). — Gibt bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorwasserstoff in Benzol ein Hydrochlorid, beim Kochen

mit alkoh. Salzsäure Anilin und geringe Mengen 4.4'-Methenyl-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4139) (Dains, O'Brien, Johnson, *Am. Soc.* **38**, 1513). Einw. von Salpeterschwefelsäure: D., O'B., J. — $C_{17}H_{15}ON_3 + HCl$. F: 186° (Zers.) (D., O'B., J.).

1-Phenyl-3-methyl-4-[3-nitro-phenyliminomethyl]-pyrazolon-(5) bezw. 1-Phenyl-3-methyl-4-[3-nitro-anilinomethylen]-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{14}O_3N_4$ =

```
O2N·C6H4·N:CH·HC———C·CH3          O2N·C6H4·NH·CH:C———C·CH3
              OC·N(C6H5)·N   bezw.                OC·N(C6H5)·N   bezw.
```

weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-formamidin *(Hptw. Bd. XII, S. 703)* in kochendem Petroleum (Dains, O'Brien, Johnson. *Am. Soc.* **38**, 1514). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175°.

1-Phenyl-3-methyl-4-[4-nitro-phenyliminomethyl]-pyrazolon-(5) bezw. 1-Phenyl-3-methyl-4-[4-nitro-anilinomethylen]-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{14}O_3N_4$ =

```
O2N·C6H4·N:CH·HC———C·CH3          O2N·C6H4·NH·CH:C———C·CH3
              OC·N(C6H5)·N   bezw.                OC·N(C6H5)·N   bezw.
```

weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-formamidin *(Hptw. Bd. XII, S. 718)* in kochendem Petroleum (Dains, O'Brien, Johnson, *Am. Soc.* **38**, 1514). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

1-Phenyl-3-methyl-4-[2.4-dimethyl-phenyliminomethyl]-pyrazolon-(5) bezw. 1-Phenyl-3-methyl-4-[asymm.-m-xylidino-methylen]-pyrazolon-(5) $C_{19}H_{19}ON_3$ =

```
(CH3)2C6H3·N:CH·HC———C·CH3          (CH3)2C6H3·NH·CH:C———C·CH3
                OC·N(C6H5)·N   bezw.                  OC·N(C6H5)·N   bezw.
```

weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-formamidin *(Hptw. Bd. XII, S. 1118)* (Dains, O'Brien, Johnson, *Am. Soc.* **38**, 1512). — Goldgelbe Nadeln. F: 173°. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{19}H_{19}ON_3 + HCl$. Farblos. F: 189—190°.

1-Phenyl-3-methyl-4-[2-äthoxy-phenyliminomethyl]-pyrazolon-(5) bezw. 1-Phenyl-3-methyl-4-[o-phenetidino-methylen]-pyrazolon-(5) $C_{19}H_{19}O_2N_3$ =

```
C2H5·O·C6H4·N:CH·HC———C·CH3          C2H5·O·C6H4·NH·CH:C———C·CH3
                 OC·N(C6H5)·N   bezw.                   OC·N(C6H5)·N
```

bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und N.N'-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-formamidin *(Hptw. Bd. XIII, S. 370)* bei Wasserbadtemperatur (Dains, O'Brien, Johnson, *Am. Soc.* **38**, 1512). — Gelbe Nadeln. F: 170°. — Gibt mit Brom in Eisessig 1-Phenyl-4-brom-3-methyl-4-[o-phenetidino-brom-methyl]-pyrazolon-(5) (S. 334).

1-Phenyl-3-methyl-4-[4-benzyloxy-phenyliminomethyl]-pyrazolon-(5) bezw. 1-Phenyl-3-methyl-4-[4-benzyloxy-anilinomethylen]-pyrazolon-(5) $C_{24}H_{21}O_2N_3$ =

```
C6H5·CH2·O·C6H4·N:CH·HC———C·CH3
                     OC·N(C6H5)·N   bezw.

C6H5·CH2·O·C6H4·NH·CH:C———C·CH3
                     OC·N(C6H5)·N
```

bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und N.N'-Bis-[4-benzyloxy-phenyl]-formamidin (Ergw. Bd. XIII, S. 159) (Dains, Malleis, Meyers, *Am. Soc.* **35**, 972). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 181°.

1-Phenyl-3-methyl-4-[2-carboxy-phenyliminomethyl]-pyrazolon-(5) bezw. 1-Phenyl-3-methyl-4-[2-carboxy-anilinomethylen]-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{15}O_3N_3$ =

```
HO2C·C6H4·N:CH·HC———C·CH3          HO2C·C6H4·NH·CH:C———C·CH3
               OC·N(C6H5)·N   bezw.                 OC·N(C6H5)·N   bezw.
```

weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-formyl-pyrazolon-(5) (S. 331) und Anthranilsäure in Gegenwart von verd. Säuren (Felix, Friedlaender, *M.* **31**, 74). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 240°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und heißem Wasser. Löst sich erst beim Erwärmen in konz. Salzsäure, in verd. Natronlauge oder Ammoniak. Gibt ein gelbes, krystallinisches, schwer lösliches Bariumsalz.

1-Phenyl-3-methyl-4-phenylhydrazonomethyl-pyrazolon-(5) bezw. 1-Phenyl-3-methyl-4-phenylhydrazinomethylen-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{16}ON_4$ =

```
C6H5·NH·N:CH·HC———C·CH3          C6H5·NH·NH·CH:C———C·CH3
             OC·N(C6H5)·N   bezw.                 OC·N(C6H5)·N   bezw.
```

weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf 1-Phenyl-3-methyl-

4-formyl-pyrazolon-(5) in heißer essigsaurer Lösung (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* 31, 73). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 159°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Azin des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-aldehyds-(4) $C_{22}H_{20}O_2N_6$ =
$CH_3 \cdot C$——$CH \cdot CH{:}N \cdot N{:}CH \cdot HC$——$C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen.
B. Beim Erwärmen von 1-Phenyl-3-methyl-4-formyl-pyrazolon-(5) mit Hydrazinsulfat in wäßr. Alkohol (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* 31, 74). — Orangefarbene Nadeln. F: 290°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Ligroin.

1-o-Tolyl-3-methyl-4-phenyliminomethyl-pyrazolon-(5) bezw. 1-o-Tolyl-3-methyl-4-anilinomethylen-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{17}ON_3$ =
$C_6H_5 \cdot N{:}CH \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH{:}C$——$C \cdot CH_3$ bezw.
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$ $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$
weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und N.N'-Diphenyl-formamidin in heißem Xylol (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* 38, 1512). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 140°.

1-o-Tolyl-3-methyl-4-[(2.4-dimethyl-phenylimino)-methyl]-pyrazolon-(5) bezw. 1-o-Tolyl-3-methyl-4-[asymm.-m-xylidino-methylen]-pyrazolon-(5) $C_{20}H_{21}ON_3$ =
$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N{:}CH \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ bezw.
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$
$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH{:}C$——$C \cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$
1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-formamidin in heißem Xylol (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* 38, 1512). — Gelbe Nadeln. F: 232°.

1-o-Tolyl-3-methyl-4-[2-äthoxy-phenyliminomethyl]-pyrazolon-(5) bezw. 1-o-Tolyl-3-methyl-4-[o-phenetidino-methylen]-pyrazolon-(5) $C_{20}H_{21}O_2N_3$ =
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ bezw.
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH{:}C$——$C \cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$
1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und N.N'-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-formamidin in heißem Xylol (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* 38, 1512). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 160°.

1-p-Tolyl-3-methyl-4-[4-brom-phenyliminomethyl]-pyrazolon-(5) bezw. 1-p-Tolyl-3-methyl-4-[4-brom-anilinomethylen]-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{16}ON_3Br$ =
$C_6H_4Br \cdot N{:}CH \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH{:}C$——$C \cdot CH_3$
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$ $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$
bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-formamidin (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* 38, 1511). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 196—197°.

1-p-Tolyl-3-methyl-4-[o-tolylimino-methyl]-pyrazolon-(5) bezw. 1-p-Tolyl-3-methyl-4-[o-toluidino-methylen]-pyrazolon-(5) $C_{19}H_{19}ON_3$ =
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ bezw.
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH{:}C$——$C \cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$
Erhitzen von 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Di-o-tolyl-formamidin auf 150° (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* 38, 1510). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176,5°.

1-p-Tolyl-3-methyl-4-[m-tolylimino-methyl]-pyrazolon-(5) bezw. 1-p-Tolyl-3-methyl-4-[m-toluidino-methylen]-pyrazolon-(5) $C_{19}H_{19}ON_3$ =
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ bezw.
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH{:}C$——$C \cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim
$OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$
Erhitzen von 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit N.N'-Di-m-tolyl-formamidin auf 150° (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* 38, 1510). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 122°.

1-p-Tolyl-3-methyl-4-[2-äthoxy-phenyliminomethyl]-pyrazolon-(5) bezw. **1-p-Tolyl-3-methyl-4-[o-phenetidino-methylen]-pyrazolon-(5)** $C_{20}H_{21}O_2N_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC$—$C\cdot CH_3$, $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C$—$C\cdot CH_3$, $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit N.N'-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-formamidin auf dem Wasserbad (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1510). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133°.

1-Phenyl-4-brom-3-methyl-4-[o-phenetidino-brom-methyl]-pyrazolon-(5) $C_{19}H_{19}O_2N_3Br_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHBr\cdot BrC$—$C\cdot CH_3$, $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 1-Phenyl-3-methyl-4-[o-phenetidino-methylen]-pyrazolon-(5) (S. 332) in Eisessig (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1515). — F: 203°. — Liefert beim Lösen in Alkohol 4.4'-Methenyl-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4139).

4. Dioxo-Verbindungen $C_6H_8O_2N_2$.

1. ***2.4-Dioxo-5-äthyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***2.4-Dioxy-5-äthyl-pyrimidin*** $C_6H_8O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CH\cdot NH\end{matrix}>CO$ bezw. $C_2H_5\cdot C<\begin{matrix}C(OH):N\\ CH—N\end{matrix}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***5-Äthyl-uracil*** *(S. 359)*. *B.* Beim Eindampfen von 2.4-Dimethoxy-5-äthyl-pyrimidin (S. 147) mit 24%iger Salzsäure auf dem Wasserbade (v. MERKATZ, *B.* **52**, 877).

2.4-Diimino-5-äthyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2.4-Diamino-5-äthyl-pyrimidin** $C_6H_{10}N_4$ = $C_2H_5\cdot C<\begin{matrix}C(:NH)\cdot NH\\ CH——NH\end{matrix}>C:NH$ bezw. $C_2H_5\cdot C<\begin{matrix}C(NH_2):N\\ CH——N\end{matrix}>C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-2.4-diamino-5-äthyl-pyrimidin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor am Rückflußkühler (v. MERKATZ, *B.* **52**, 874). — Nadeln. F: 149—151°. Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion.

6-Chlor-2.4-diimino-5-äthyl-tetrahydropyrimidin bezw. **6-Chlor-2.4-diamino-5-äthyl-pyrimidin** $C_6H_9N_4Cl$ = $C_2H_5\cdot C<\begin{matrix}C(:NH)\cdot NH\\ CCl——NH\end{matrix}>C:NH$ bezw. $C_2H_5\cdot C<\begin{matrix}C(NH_2):N\\ CCl——N\end{matrix}>C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trichlor-5-äthyl-pyrimidin mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160°, von 2.6-Dichlor-4-amino-5-äthyl-pyrimidin (S. 233) mit alkoh. Ammoniak im Rohr oder von 4.6-Dichlor-2-amino-5-äthyl-pyrimidin (S. 233) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (v. MERKATZ, *B.* **52**, 873, 874). — Platten (aus Wasser). F 183°. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 2.4-Diamino-5-äthyl-pyrimidin. — $2C_6H_9N_4Cl+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Oktaeder.

2. ***4.6-Dioxo-5-äthyl-tetrahydropyrimidin*** $C_6H_8O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot HC<\begin{matrix}CO—N\\ CO\cdot NH\end{matrix}>CH$.

4.6-Diimino-5-äthyl-tetrahydropyrimidin bezw. **4.6-Diamino-5-äthyl-pyrimidin** $C_6H_{10}N_4$ = $C_2H_5\cdot HC<\begin{matrix}C(:NH)—N\\ C(:NH)\cdot NH\end{matrix}>CH$ bezw. $C_2H_5\cdot C<\begin{matrix}C(NH_2)\cdot N\\ C(NH_2):N\end{matrix}>CH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 6-Jod-4-amino-5-äthyl-pyrimidin (S. 234) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 200—210° (v. MERKATZ, *B.* **52**, 874). — Doppelpyramiden (aus Wasser). F: 233—235°. Löslich in warmem Wasser mit alkal. Reaktion.

3. ***2.6-Dioxo-4.5-dimethyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***2.6-Dioxy-4.5-dimethyl-pyrimidin*** $C_6H_8O_2N_2$ = $CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot NH\\ CO——NH\end{matrix}>CO$ bezw. $CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot N\\ C(OH):N\end{matrix}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***4.5-Dimethyl-uracil*** *(S. 359)*. *B.* Beim Behandeln von β-Amino-α-methyl-crotonsäure-äthylester *(Hptw. Bd. III, S. 680)* mit Cyansäure in äther. Lösung unter Kühlung (BEHREND, KIRCHER, *A.* **385**, 305). Bei der Reduktion von 4-Methyl-5-oxymethyl-uracil (Syst. No. 3636) mit Zinn + Salzsäure (B., K., *A.* **385**, 299) oder von 5-Methyl-4-oxymethyl-uracil (Syst. No. 3636) mit siedender

Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in Gegenwart von rotem Phosphor (JOHNSON, CHERNOFF, *J. biol. Chem.* **14**, 320; *Am. Soc.* **35**, 596). — Krystallisiert aus Wasser in Blättchen oder sechsseitigen Prismen mit 1 H_2O, aus Alkohol in wasserfreien Krystallen (B., K.). F: 294—296° bei raschem Erhitzen (B., K.), 292—294° (Zers.) bei langsamem Erhitzen (J., CH.). Löslich in ca. 17 Tln. siedendem Wasser (B., K.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser Acetylharnstoff und Oxalsäure (B., K.). Liefert bei der Einw. von Bromwasser 4(?)-Brom-5(?)-oxy-4.5-dimethyl-hydrouracil (Syst. No. 3636), bei der Einw. von trocknem Brom und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Wasser 4-Brom-5-oxy-4-methyl-5-brommethyl-hydrouracil(?) (Syst. No. 3636) (B., K.). Beim Erhitzen mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge entstehen 1.4.5-Trimethyl-uracil, 3.4.5-Trimethyl-uracil und 1.3.4.5-Tetramethyl-uracil (B., K.). — $NaC_6H_7O_2N_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (B., K.).

2.6 - Dioxo - 1.4.5 - trimethyl - tetrahydropyrimidin, 1.4.5 - Trimethyl - uracil $C_7H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot NH}{CO—N(CH_3)}}{>}CO$. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dimethyl-uracil mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BEHREND, KIRCHER, *A.* **385**, 303, 305). Beim Erhitzen von 1.4.5-Trimethyl-2-thio-uracil mit konz. Salzsäure im Rohr auf 155—160° oder bequemer mit 65%iger Schwefelsäure im Ölbad auf 150—160° (BREMER, *A.* **378**, 193). — Nadeln (aus Wasser). F: 220,5—222° (BE., K.), 222—223° (BR.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther (BE., K.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff (Ergw. Bd. III/IV, S. 331) und ω-Methyl-oxalursäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 331) (BR.). Gibt beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Suspension 4(?)-Chlor-5(?)-oxy-1.4.5-trimethyl-hydrouracil (Syst. No. 3636), beim Behandeln mit Bromwasser 4(?)-Brom-5(?)-oxy-1.4.5-trimethyl-hydrouracil (Syst. No. 3636) (BR.).

2.6 - Dioxo - 3.4.5 - trimethyl - tetrahydropyrimidin, 3.4.5 - Trimethyl - uracil $C_7H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot N(CH_3)}{CO———NH}}{>}CO$. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dimethyl-uracil mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BEHREND, KIRCHER, *A.* **385**, 303, 305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172—174°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther.

2.6-Dioxo-1.3.4.5-tetramethyl-tetrahydropyrimidin, 1.3.4.5-Tetramethyl-uracil $C_8H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot N(CH_3)}{CO——N(CH_3)}}{>}CO$. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dimethyl-uracil mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BEHREND, KIRCHER, *A.* **385**, 304). — Prismen (aus Alkohol). F: 123—125,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Wasser.

1-Phenyl-2.6-dioxo-4.5-dimethyl-tetrahydropyrimidin, 1-Phenyl-4.5-dimethyl-uracil $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot NH}{CO\cdot N(C_6H_5)}}{>}CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4.5-dimethyl-2-thio-uracil *(Hptw. Bd. XXIV, S. 361)* mit 65%iger Schwefelsäure auf 150—160° oder besser durch Verseifen von β-[ω-Phenyl-ureido]-α-methyl-crotonsäure-äthylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 235) mit 5%iger warmer Kalilauge und Zufügen von Salzsäure (BREMER, *A.* **378**, 198, 199). — Krystalle. F: 235°. Schwer löslich in Wasser.

2.6-Dioxo-5-methyl-4-chlormethyl-tetrahydropyrimidin, 5-Methyl-4-chlormethyl-uracil $C_6H_7O_2N_2Cl = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2Cl)\cdot NH}{CO——NH}}{>}CO$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methyl-4-äthoxymethyl-uracil (Syst. No. 3636) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 125—130° (JOHNSON, CHERNOFF, *J. biol. Chem.* **14**, 318; *Am. Soc.* **35**, 595). — Platten (aus Wasser). F: 243° (J., CH., *Am. Soc.* **35**, 595), 244—245° (J., CH., *J. biol. Chem.* **14**, 318). — Gibt mit Silberacetat in siedendem Wasser 5-Methyl-4-acetoxymethyl-uracil (Syst. No. 3636). Bewirkt starken Niesreiz und Kopfschmerzen.

6-Oxo-2-thion-1.4.5-trimethyl-tetrahydropyrimidin, 1.4.5-Trimethyl-2-thio-uracil $C_7H_{10}ON_2S = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot NH}{CO\cdot N(CH_3)}}{>}CS$ *(S. 360)*. *B.* {Beim Erwärmen von β-Amino-α-methyl-crotonsäure-äthylester .... mit Methylsenföl (BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 29)} auf 55—60° (BREMER, *A.* **378**, 192). — F: 254—255°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 155—160° oder mit 65%iger Schwefelsäure auf 150—160° 1.4.5-Trimethyl-uracil.

4. ***2.6-Dioxo-4-methyl-5-methylen-hexahydropyrimidin, 4-Methyl-5-methylen-hydrouracil*** $C_6H_8O_2N_2 = CH_2{:}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot NH}{CO———NH}}{>}CO$.

4-Brom-2.6-dioxo-4-methyl-5-methylen-hexahydropyrimidin (?), 4-Brom-4-methyl-5-methylen-hydrouracil (?) $C_6H_7O_2N_2Br = CH_2:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr(CH_3)\cdot NH}{CO\text{———}NH}>CO$(?). *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-5-oxy-4.5-dimethyl-hydrouracil(?) (Syst. No. 3636) oder von 4-Brom-5-äthoxy-4.5-dimethyl-hydrouracil(?) auf 105° (BEHREND, KIRCHER, *A.* **385**, 310, 311). — Liefert beim Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol 4-Brom-5-oxy- bezw. -äthoxy-4.5-dimethyl-hydrouracil(?) zurück. Gibt beim Behandeln mit Bromwasser 4-Brom-5-oxy-4-methyl-5-brommethyl-hydrouracil (?) (Syst. No. 3636).

4-Brom-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-5-methylen-hexahydropyrimidin (?), 4-Brom-1.4-dimethyl-5-methylen-hydrouracil (?) $C_7H_9O_2N_2Br = CH_2:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr(CH_3)\cdot NH}{CO\text{——}N(CH_3)}>CO$. *B.* Aus 4-Brom-5-oxy-1.4.5-trimethyl-hydrouracil(?) (Syst. No. 3636) beim Erhitzen für sich auf 95—115° oder beim Kochen mit Alkohol (BREMER, *A.* **378**, 204). — Krystalle (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 195°. — Liefert bei der Einw. von Bromwasser 4-Brom-5-oxy-1.4-dimethyl-5-brommethyl-hydrouracil (?) (Syst. No. 3636).

4-Brom-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-5-brommethylen-hexahydropyrimidin (?), 4-Brom-1.4-dimethyl-5-brommethylen-hydrouracil (?) $C_7H_8O_2N_2Br_2 = CHBr:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr(CH_3)\cdot NH}{CO\text{——}N(CH_3)}>CO$(?). *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-5-oxy-1.4-dimethyl-5-brommethyl-hydrouracil (?) (Syst. No. 3636) (BREMER, *A.* **378**, 206). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 175—178°. — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser 4-Brom-5-oxy-1.4-dimethyl-5-dibrommethyl-hydrouracil (?) (Syst. No. 3636).

5. ***4.5-Dioxo-3-propyl-pyrazolin*** $C_6H_8O_2N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC\text{———}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5}{OC\cdot NH\cdot N}$.

1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-3-propyl-pyrazolin, 1-Phenyl-4-isonitroso-3-propyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_{13}O_2N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot N:C\text{————}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5}{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf Butyrylessigsäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 239) in Eisessig und Behandeln des entstandenen öligen Produkts mit Phenylhydrazin in heißer alkoholisch-essigsaurer Lösung (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] 13, 269). Durch Einw. von Hydroxylamin auf Butyrylglyoxylsäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 262) in wäßr. Alkohol und Behandeln des entstandenen Öls mit Phenylhydrazin in heißer essigsaurer Lösung (W., D., *Bl.* [4] 13, 473). — Gelbe Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 128°.

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-propyl-pyrazolin bezw. 4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-3-propyl-pyrazol (4-Benzolazo-1-phenyl-3-propyl-pyrazolon-(5)) $C_{18}H_{18}ON_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{————}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5}{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N:N\cdot C\text{————}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5}{HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Butyrylglyoxylsäureäthylester (WAHL, DOLL, *C. r.* **154**, 1239). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Benzolazo-butyrylessigsäureäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 91) in siedendem Eisessig (W., D., *C. r.* **154**, 1239; *Bl.* [4] 13, 270). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 133—134°.

1-Phenyl-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-propyl-pyrazolin bezw. [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-propyl-pyrazol] ([4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-3-propyl-pyrazolon-(5)]) $C_{18}H_{17}O_3N_5 =$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{————}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5}{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{————}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5}{HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus [4-Nitro-benzolazo]-butyrylessigsäureäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 143) und Phenylhydrazin (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] 13, 271). — Rote, bläulich reflektierende Nadeln (aus Essigsäure). F: 194°.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-propyl-pyrazolin bezw. 4-Benzolazo-1-[4-nitro-phenyl]-5-oxy-3-propyl-pyrazol (4-Benzolazo-1-[4-nitro-phenyl]-3-propyl-pyrazolon-(5)) $C_{18}H_{17}O_3N_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{————}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5}{OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N:N\cdot C\text{————}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5}{HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Benzolazo-butyrylessigsäureäthylester und 4-Nitro-phenylhydrazin in siedendem Eisessig (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] 13, 270). — Goldgelbe Nadeln. F: 209—210°.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-propyl-pyrazolin bezw. **[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-(4-nitro-phenyl)-5-oxy-3-propyl-pyrazol] ([4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-(4-nitro-phenyl)-3-propyl-pyrazolon-(5)])** $C_{18}H_{16}O_5N_6$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus [4-Nitro-benzolazo]-butyrylessigsäureäthylester und 4-Nitro-phenylhydrazin (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] 13, 272). — Orangegelbe Nadeln. F: 243—244°.

1-p-Tolyl-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-propyl-pyrazolin bezw. **[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-p-tolyl-5-oxy-3-propyl-pyrazol] ([4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-p-tolyl-3-propyl-pyrazolon-(5)])** $C_{19}H_{19}O_3N_5$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus [4-Nitro-benzolazo]-butyrylessigsäureäthylester und p-Tolylhydrazin (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] 13, 272). — Orangegelbe Nadeln. F: 152°.

6. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-methyl-4-acetyl-pyrazolin, 3(bezw. 5)-Methyl-4-acetyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_6H_8O_2N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot C$═$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. weitere desmotrope Formen.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-acetyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot C$═$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) und Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Höchster Farbwerke, D.R.P. 270487; *C.* 1914 I, 1040; *Frdl.* 11, 970). — Krystalle. F: 150—151°. — Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Chloroform. Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid Rotfärbung. — Liefert beim Erwärmen mit Isatin in Kalilauge 2-Antipyryl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3939).

1-β-Anthrachinonyl-3-methyl-4-acetyl-pyrazolon-(5) $C_{20}H_{14}O_4N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N[C_6H_3(CO)_2C_6H_4]\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. MÖHLAU, *B.* 45, 3596. — *B.* Beim Kochen von Acetessigsäureäthylester-[β-anthrachinonyl-hydrazon] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 201) mit Essigsäureanhydrid (MÖHLAU, *B.* 45, 2244). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 237° (M., *B.* 45, 2244). Schwer löslich in Aceton, Alkohol, leicht in Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol; leicht löslich in warmer Natronlauge und Soda-Lösung (M., *B.* 45, 2244).

7. ***2.4-Dioxo-1.5-trimethylen-imidazolidin, Lactam des Prolin-N-carbonsäureamids, 1.5-Trimethylen-hydantoin*** $C_6H_8O_2N_2$ = $HN<\begin{smallmatrix}CO-CH-CH_2\\CO-N-CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$. Linksdrehende Form, Lactam des [l-Prolin]-N-carbonsäureamids. *B.* Durch Eindampfen von l-Prolin mit Kaliumcyanat-Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 10—20%iger Schwefelsäure oder Salzsäure (DAKIN, *Biochem. J.* 12, 297). — Nadeln (aus Wasser). F: 165—167°. $[\alpha]_D^{20}$: —232° bis —238,5° (c = 2). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. Wird durch Alkali bei Zimmertemperatur nur langsam racemisiert.

8. ***5.5'-Dioxo-2.3.4.5.4'.5'-hexahydro-[pyrrolo-3'.2':2.3-pyrrol], Dilactam der β.β'-Diamino-adipinsäure*** $C_6H_8O_2N_2$ = $OC<\begin{smallmatrix}NH-CH-CH_2\\CH_2-CH-NH\end{smallmatrix}>CO$.

Dilactam der α.α'-Dibrom-β.β'-diamino-adipinsäure $C_6H_6O_2N_2Br_2$ = $OC<\begin{smallmatrix}NH-CH\cdot CHBr\\CHBr\cdot CH-NH\end{smallmatrix}>CO$ *(S. 363).* Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 105° das Dilactam der α.β.α'.β'-Tetraamino-adipinsäure (Syst. No. 3774), beim Aufbewahren mit schwacher Dimethylamin-Lösung das Dilactam der β.β'-Diamino-α.α'-bis-dimethylamino-adipinsäure, mit 45%iger wäßriger Dimethylamin-Lösung daneben auch 3.4-Diamino-tetrahydrofuran-dicarbonsäure-(2.5) (Ergw. Bd. XVIII/XIX, S. 588) (TRAUBE, LAZAR, *B.* 46, 3443).

5. Dioxo-Verbindungen $C_7H_{10}O_2N_2$.

1. ***4.6-Dioxo-5-methyl-2-äthyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***4.6-Dioxy-5-methyl-2-äthyl-pyrimidin*** $C_7H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot HC{<}{}^{CO-N}_{CO\cdot NH}{>}C\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C{<}{}^{C(OH):N}_{C(OH)\cdot N}{>}C\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von Methylmalonsäurediäthylester mit Methylmalonsäurediamid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (REMFRY, *Soc.* **99**, 620). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt nicht bis 300°.

2. ***2.6-Dioxo-4-methyl-5-äthyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***2.6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin*** $C_7H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot C{<}{}^{C(CH_3)\cdot NH}_{CO\text{———}NH}{>}CO$ bezw. $C_2H_5\cdot C{<}{}^{C(CH_3)\cdot N}_{C(OH):N}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***4-Methyl-5-äthyl-uracil*** *(S. 363)*. *B.* Bei längerem Kochen von 2-Äthylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidon-(6) (S. 466) mit Chloressigsäure in Wasser (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **35**, 1013). — F: 236° bis 237°.

6-Oxo-2-imino-4-methyl-5-äthyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2-Amino-4-methyl-5-äthyl-pyrimidon-(6)** **(6-Oxy-2-amino-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin)** $C_7H_{11}ON_3 = C_2H_5\cdot C{<}{}^{C(CH_3)\cdot NH}_{CO\text{——}NH}{>}C:NH$ bezw. $C_2H_5\cdot C{<}{}^{C(CH_3)\cdot N}_{CO\text{—}NH}{>}C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 363)*. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidon-(6) (S. 466) und alkoh. Ammoniak bei 150—160° (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **35**, 1012). — F: 281—282° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. — $C_7H_{11}ON_3 + HCl + H_2O$. Krystalle. Sintert bei 80° und schmilzt bei 115°. — $C_7H_{11}ON_3 + HBr$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens bei 160—175°.

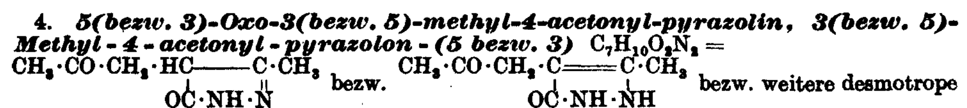
6-Oxo-2-phenylimino-4-methyl-5-äthyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2-Anilino-4-methyl-5-äthyl-pyrimidon-(6)** **(6-Oxy-2-anilino-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin)** $C_{13}H_{15}ON_3 = C_2H_5\cdot C{<}{}^{C(CH_3)\cdot NH}_{CO\text{——}NH}{>}C:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot C{<}{}^{C(CH_3)\cdot N}_{CO\text{—}NH}{>}C\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidon-(6) beim Erhitzen mit Anilin in alkoh. Lösung (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **35**, 1011). — F: 195°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

2-Oxo-6-imino-4-methyl-5-äthyl-tetrahydropyrimidin bezw. **6-Amino-4-methyl-5-äthyl-pyrimidon-(2)** **(2-Oxy-6-amino-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin)** $C_7H_{11}ON_3 = C_2H_5\cdot C{<}{}^{C(CH_3)\cdot NH}_{C(:NH)\cdot NH}{>}CO$ bezw. $C_2H_5\cdot C{<}{}^{C(CH_3)\text{—}NH}_{C(NH_2)\text{==}N}{>}CO$ bezw. weitere desmotrope Formen, **4-Methyl-5-äthyl-cytosin**. *B.* Bei längerem Kochen von 2-Äthylmercapto-6-amino-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin (S. 467) mit konz. Salzsäure (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **35**, 1013). — Prismen (aus Alkohol). F: 295° (Zers.). — $C_7H_{11}ON_3 + HCl$. Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 125°. — $C_7H_{11}ON_3 + HBr$. Blöcke (aus Wasser). Zersetzt sich bei etwa 260°.

6-Oxo-2-thion-4-methyl-5-äthyl-tetrahydropyrimidin, 4-Methyl-5-äthyl-2-thio-uracil **(6-Oxy-2-mercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin)** $C_7H_{10}ON_2S = C_2H_5\cdot C{<}{}^{C(CH_3)\cdot NH}_{CO\text{——}NH}{>}CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von Äthylacetessigester mit Thioharnstoff in Natriumäthylat auf dem Wasserbad (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **35**, 1010). — Prismen (aus Wasser). F: 212°. Löslich in Wasser und Essigsäure. — Gibt mit Alkylhalogeniden in Natriumäthylat-Lösung 2-Alkylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidon-(6).

3. ***4.5-Dioxo-3-butyl-pyrazolin*** $C_7H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{l}OC\text{———}C\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3\\ OC\cdot NH\cdot N\end{array}$.

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-butyl-pyrazolin bezw. **4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-3-butyl-pyrazol** **(4-Benzolazo-1-phenyl-3-butyl-pyrazolon-(5))** $C_{19}H_{20}ON_4 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{———————}C\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3\\ \quad\quad\quad\quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:N\cdot C\text{—————}C\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3\\ \quad\quad HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus n-Valerylglyoxylsäureäthylester und Phenylhydrazin (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 475). — Orangefarbene Nadeln. F: 119—120°.



4. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-methyl-4-acetonyl-pyrazolin, 3(bezw. 5)-Methyl-4-acetonyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_7H_{10}O_2N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC$—$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C$=$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. weitere desmotrope Formen.

1-Phenyl-3-methyl-4-acetonyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC$—$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) bei Einw. von Chloraceton und Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 270487; *C.* **1914** I, 1040; *Frdl.* **11**, 970). — Liefert beim Methylieren 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-acetonyl-pyrazolon-(5).

1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-acetonyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C$=$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$. *B.* Man methyliert 1-Phenyl-3-methyl-4-acetonyl-pyrazolon-(5) (Höchster Farbw., D. R. P. 270487; *C.* **1914** I, 1040; *Frdl.* **11**, 970). — F: 87°. Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge 2-Methyl-3-antipyryl-(4)-chinolin-carbonsäure-(4) oder 2-[Antipyryl-(4)-methyl]-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3939). — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

5. ***3.6-Dioxo-1.2-trimethylen-piperazin, Lactam des Glycylprolins*** $C_7H_{10}O_2N_2$ = HN—CO—CH—CH_2 / H_2C—CO—N—CH_2 $>CH_2$. Linksdrehende Form *(S. 365)*. *B.* Bei 8 Monate langer tryptischer Verdauung von Gelatine (LEVENE, *B.* **43**, 3169). — F: 168—170° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —5,7° (Wasser; c = 1,6). Die Drehung hat abgenommen, und der Schmelzpunkt ist gesunken (vgl. *Hauptw.*), weil während der langen Dauer der Verdauung partielle Racemisierung erfolgt ist.

6. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{12}O_2N_2$.

1. ***4.6-Dioxo-2-methyl-5-propyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***4.6-Dioxy-2-methyl-5-propyl-pyrimidin*** $C_8H_{12}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot HC<{CO—N \atop CO\cdot NH}>C\cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C<{C(OH)\cdot N \atop C(OH):N}>C\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Propylmalonamid und Malonester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (REMFRY, *Soc.* **99**, 620). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in verd. Salzsäure, leicht löslich in verd. Natronlauge.

2. ***2.6-Dioxo-4-methyl-5-propyl-tetrahydropyrimidin, 4-Methyl-5-propyl-uracil*** $C_8H_{12}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C<{C(CH_3)\cdot NH \atop CO—NH}>CO$.

2.6-Dioxo-4-methyl-5-[β-chlor-propyl]-tetrahydropyrimidin bezw. **2.6-Dioxy-4-methyl-5-[β-chlor-propyl]-pyrimidin** $C_8H_{11}O_2N_2Cl$ = $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot C<{C(CH_3)\cdot NH \atop CO—NH}>CO$ bezw. $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot C<{C(CH_3)\cdot N \atop C(OH)=N}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **4-Methyl-5-[β-chlor-propyl]-uracil.** *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dioxy-4-methyl-5-allyl-pyrimidin (S. 341) oder von 2-Methylmercapto-4-methyl-5-allyl-pyrimidon-(6) (S. 468) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (JOHNSON, HILL, *Am. Soc.* **36**, 370). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 233° (Zers.). Unlöslich in Benzol; löslich in Kalilauge.

6-Oxo-2-thion-4-methyl-5-[β-chlor-propyl]-tetrahydropyrimidin, 4-Methyl-5-[β-chlor-propyl]-2-thio-uracil (6-Oxy-2-mercapto-4-methyl-5-[β-chlor-propyl]-pyrimidin) $C_8H_{11}ON_2ClS$ = $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot C<{C(CH_3)\cdot NH \atop CO—NH}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Oxo-2-thion-4-methyl-5-allyl-tetrahydropyrimidin durch Eindampfen mit konz. Salzsäure (JOHNSON, HILL, *Am. Soc.* **36**, 370). — Prismen (aus Alkohol). F: 218—220° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Benzol; löslich in Natronlauge. — Beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad entsteht die Verbindung $C_8H_{10}ON_2S$ (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4546).

HN————CO
C·S·CH(CH₃)·CH₂·C
N————C·CH₃

7. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{14}O_2N_2$.

1. ***4.6-Dioxo-5-äthyl-2-propyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***4.6-Dioxy-5-äthyl-2-propyl-pyrimidin*** $C_9H_{14}O_2N_2 = C_2H_5\cdot HC{<}{CO—N \atop CO\cdot NH}{>}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot C{<}{C(OH)\cdot N \atop C(OH):N}{>}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Äthylmalonamid und Äthylmalonsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (REMFRY, *Soc.* **99**, 620). — Prismen (aus verd. Essigsäure). Schmilzt nicht bis 300°.

2. ***4.6-Dioxo-2-methyl-5.5-diäthyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***6-Oxy-4-oxo-2-methyl-5.5-diäthyl-dihydropyrimidin*** $C_9H_{14}O_2N_2 = (C_2H_5)_2C{<}{CO—N \atop CO\cdot NH}{>}C\cdot CH_3$ bezw. $(C_2H_5)_2C{<}{CO—N \atop C(OH):N}{>}C\cdot CH_3$.

a) Dioxo-Form. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von Diäthylmalonylchlorid mit Acetamid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **379**, 30). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser). F: ca. 125°. Leicht löslich in verdünnter kalter Alkalilauge. — Liefert beim Umkrystallisieren aus Methanol die Verbindung $C_9H_{14}O_2N_2 + CH_4O$ (s. u.). Beim Erwärmen mit Alkalilauge entsteht Diäthylmalonamid. — $C_9H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 253°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther und Alkohol. — $C_9H_{14}O_2N_2 + CH_4O$. *B.* s. o. Nadeln. F: 135—140°. Liefert beim Erhitzen auf 110° die Enolform (s. u.).

b) Oxy-oxo-Form. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_9H_{14}O_2N_2 + CH_4O$ (s. o.) auf 110° (FR., FL., *A.* **379**, 31). — Gelbe, glasige Masse. Besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, ist aber bei ca. 110° geschmolzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Methanol mit gelber Farbe; leicht löslich in Natronlauge und Ammoniak mit rotgelber Farbe, löslich in 20%iger Salzsäure mit hellgelber Farbe.

3. ***4.5-Dioxo-3-n-hexyl-pyrazolin*** $C_9H_{14}O_2N_2 = {OC——C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3 \atop OC\cdot NH\cdot N}$.

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-n-hexyl-pyrazolin bezw. 4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-3-n-hexyl-pyrazol (4-Benzolazo-1-phenyl-3-n-hexyl-pyrazolon-(5)) $C_{21}H_{24}ON_4 = {C_6H_5\cdot NH\cdot N:C——C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3 \atop OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ bezw. ${C_6H_5\cdot N:N\cdot C——C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3 \atop HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf β-Oxo-pelargonsäure-äthylester in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat und Behandeln des öligen Reaktionsprodukts mit Phenylhydrazin (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 275). Aus α.β-Dioxo-pelargonsäure-äthylester und Phenylhydrazin (W., D., *C. r.* **154**, 1239). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 100—101°.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-n-hexyl-pyrazolin bezw. [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-(4-nitro-phenyl)-5-oxy-3-n-hexyl-pyrazol] ([4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-(4-nitro-phenyl)-3-n-hexyl-pyrazolon-(5)]) $C_{21}H_{22}O_5N_6 = {O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C——C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3 \atop OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N}$ bezw. ${O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C——C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3 \atop HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und β-Oxo-pelargonsäure-äthylester in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat und Behandeln des öligen Reaktionsprodukts mit 4-Nitro-phenylhydrazin (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 275). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure). F: 192°.

4. ***Dilactam der Bis-[γ-amino-propyl]-malonsäure, Di-[piperidon-(2)]-spiran-(3.3')*** $C_9H_{14}O_2N_2 = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop NH—CO}{>}C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CO—NH}{>}CH_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Bis-[γ-chlor-propyl]-malonsäurediäthylester mit bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak auf 100° (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 124). — Prismen (aus Wasser). Färbt sich gegen 300° und schmilzt gegen 330° (korr.) unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Methanol, sehr schwer in Aceton, Benzol und Äther.

8. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2N_2$.

1. ***2.6-Dioxo-4-n-hexyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***2.6-Dioxy-4-n-hexyl-pyrimidin*** $C_{10}H_{16}O_2N_2 = HC{<}\begin{matrix}C([CH_2]_5\cdot CH_3)\cdot NH\\CO\text{———}NH\end{matrix}{>}CO$ bezw. $HC{<}\begin{matrix}C([CH_2]_5\cdot CH_3)\cdot N\\C(OH)\text{===}N\end{matrix}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***4-n-Hexyl-uracil.*** *B.* Beim Kochen der nachfolgenden Verbindung mit Chloressigsäure in Wasser (JOHNSON, *Am. Soc.* **36**, 1899). — Platten (aus Wasser). F: 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser; löslich in Natronlauge.

6-Oxo-2-thion-4-n-hexyl-tetrahydropyrimidin, 4-n-Hexyl-2-thio-uracil (6-Oxy-2-mercapto-4-n-hexyl-pyrimidin) $C_{10}H_{16}ON_2S = HC{<}\begin{matrix}C([CH_2]_5\cdot CH_3)\cdot NH\\CO\text{———}NH\end{matrix}{>}CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von β-Oxo-pelargonsäure-äthylester mit Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, *Am. Soc.* **36**, 1898). — Nadeln (aus Wasser). F: 145°. Schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Kochen mit Chloressigsäure und Wasser 4-n-Hexyl-uracil (s. o.).

2. ***Verbindung*** $C_{10}H_{16}O_2N_2$, Formel I oder II. Eine dieser Formeln kommt der Verbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$ von ERRERA (*G.* **24** II, 349) *(vgl. Hptw. Bd. IX, S. 757)* zu (BREDT, *B.* **45**, 1421).

I. $\begin{matrix}H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}NH\\ |\quad C(CH_3)_2\quad CO\\ H_2C\text{—}CH\cdot CO\cdot NH\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3)\text{—}CO\\ |\quad C(CH_3)_2\quad NH\\ H_2C\text{—}CH\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$

9. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{18}O_2N_2$.

1. ***4.6-Dioxo-5-propyl-2-butyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***4.6-Dioxy-5-propyl-2-butyl-pyrimidin*** $C_{11}H_{18}O_2N_2 =$ $C_2H_5\cdot CH_2\cdot HC{<}\begin{matrix}CO\text{—}N\\CO\cdot NH\end{matrix}{>}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{matrix}C(OH)\cdot N\\C(OH):N\end{matrix}{>}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Propylmalonsäure-diamid und Propylmalonsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (REMFRY, *Soc.* **99**, 621). — Prismen (aus Essigsäure). Schmilzt nicht bis 300°.

2. ***Dilactam der γ.γ-Diamino-α.α.α'.α'-tetramethyl-pimelinsäure, Phoronsäure-anhydrodiamid*** $C_{11}H_{18}O_2N_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CH_2\\OC\cdot NH\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\NH\cdot CO\end{matrix}$ s. *Hptw. Bd. III, S. 822*; Ergw. Bd. III/IV, S. 286.

Dilactam der γ.γ-Bis-methylamino-α.α.α'.α'-tetramethyl-pimelinsäure, Phoronsäure-anhydro-bis-methylamid $C_{13}H_{22}O_2N_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2C\text{——}CH_2\\OC\cdot N(CH_3)\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH_2\text{——}C(CH_3)_2\\N(CH_3)\cdot CO\end{matrix}$ s. Ergw. Bd. III/IV, S. 341.

Dilactam der γ.γ-Bis-acetamino-α.α.α'.α'-tetramethyl-pimelinsäure, Diacetylphoronsäure-anhydrodiamid $C_{15}H_{22}O_4N_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2C\text{———}CH_2\\OC\cdot N(CO\cdot CH_3)\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH_2\text{———}C(CH_3)_2\\N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\end{matrix}$ s. Ergw. Bd. III/IV, S. 286.

10. 4.6-Dioxo-5.5-dipropyl-2-[α-propyl-butyl]-tetrahydropyrimidin $C_{17}H_{30}O_2N_2 = (C_2H_5\cdot CH_2)_2C{<}\begin{matrix}CO\text{—}N\\CO\cdot NH\end{matrix}{>}C\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Dipropylmalonsäurediamid und Dipropylmalonylchlorid bei 16-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (REMFRY, *Soc.* **99**, 621). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 130° bis 131°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Natronlauge und Salzsäure.

3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_2$.

1. **2.6-Dioxo-4-methyl-5-allyl-tetrahydropyrimidin** bezw. **2.6-Dioxy-4-methyl-5-allyl-pyrimidin** $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot NH\\CO\text{——}NH\end{matrix}{>}CO$ bezw. $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot N\\C(OH):N\end{matrix}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **4-Methyl-5-allyl-uracil.** *B.* Aus 2-Methylmercapto-4-methyl-5-allyl-pyrimidon-(6) oder aus 6-Oxo-2-thion-4-methyl-5-allyl-tetrahydropyrimidin durch Erhitzen mit Chloressigsäure in

wäßr. Lösung (JOHNSON, HILL, *Am. Soc.* **36**, 369). — Prismen (aus Alkohol). F: 218°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 2.6-Dioxo-4-methyl-5-(β-chlor-propyl)-tetrahydropyrimidin.

6-Oxo-2-thion-4-methyl-5-allyl-tetrahydropyrimidin, 4-Methyl-5-allyl-2-thio-uracil (6-Oxy-2-mercapto-4-methyl-5-allyl-pyrimidin) $C_8H_{10}ON_2S$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot NH}{CO\text{——}NH}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von Thioharnstoff mit α-Allyl-acetessigsäureäthylester und Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, HILL, *Am. Soc.* **36**, 368). — Prismen (aus 95%igem Alkohol). F: 187°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. — Liefert beim Eindampfen mit konz. Salzsäure 6-Oxo-2-thion-4-methyl-5-(β-chlor-propyl)-tetrahydropyrimidin. Beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung erhält man 2-Methylmercapto-4-methyl-5-allyl-pyrimidon-(6). Gibt beim Kochen mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung 2.6-Dioxo-4-methyl-5-allyl-tetrahydropyrimidin.

2. **2.5-Dioxo-4.4-diallyl-imidazolidin, 5.5-Diallyl-hydantoin** $C_9H_{12}O_2N_2$ = $(CH_2:CH\cdot CH_2)_2C\cdot NH \diagdown$ / $OC\cdot NH \diagup CO$. *B.* Aus Diallylmalonsäurediamid in Alkohol bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung in der Kälte (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 310426; *C.* **1919** II, 262; *Frdl.* **13**, 802). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204°.

4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_7H_4O_2N_2$.

1. *6.7-Dioxo-6.7-dihydro-indazol, Indazolchinon-(6.7)* $C_7H_4O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 7-Chlor-7-nitro-6-oxo-6.7-dihydro-indazol durch Kochen mit Benzol (FRIES, ROTH, *A.* **404**, 89). — Rote Prismen. Färbt sich bei 160° dunkelrot, bei 200° schwarz, ist bis 300° nicht geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, fast unlöslich in Benzol. Löslich in verd. Natronlauge mit olivgrüner Farbe, die beim Aufbewahren der Lösung in Braun übergeht. — Geht am Licht und bei der Einw. von konz. Salzsäure in eine braunrote Verbindung über. Liefert bei der Reduktion mit schwefliger Säure 6.7-Dioxyindazol.

I. O: [Ring] —CH / —NH >N, Ö   II. O: [Ring] =CH / =N >NH, Ö

2. *2'.5'-Dioxo-2'.5'-dihydro-[pyrrolo-3'.4':2.3-pyridin], Chinolinsäureimid* $C_7H_4O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Pyridinring (N) mit —CO / —CO >NH]

N-Phenyl-chinolinsäureimid, Chinolinsäureanil $C_{13}H_8O_2N_2$ = $NC_5H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot C_6H_5$ *(S. 370)*. *B.* Beim Erhitzen von Chinolinsäure mit Anilin (GHOSH, *Soc.* **115**, 1103). — F: 248—251° [1]).

N-Anilino-chinolinsäureimid $C_{13}H_9O_2N_3$ = $NC_5H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Vgl. 1-Phenyl-3.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazin] $NC_5H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot N\cdot C_6H_5}$, Syst. No. 3888.

2. Dioxo-Verbindungen $C_8H_6O_2N_2$.

1. *1.4-Dioxo-tetrahydrophthalazin, N.N'-Phthalyl-hydrazin, Phthalhydrazid* bezw. *4-Oxy-1-oxo-1.2-dihydro-phthalazin, 4-Oxy-phthalazon-(1)* bezw. *1.4-Dioxy-phthalazin* $C_8H_6O_2N_2$, Formel III bezw. IV bezw. V

III. [Benzolring] —CO—NH / —CO—NH   IV. [Benzolring] —C(OH)=N / —CO—NH   V. [Benzolring] C(OH)=N / C(OH)=N

(S. 371). *B.* Durch Erhitzen von saurem phthalsaurem Hydrazin auf 190—200° (SERNAGIOTTO, PARAVAGNO, *G.* **44** I, 542). Aus Phthalimid und Benzalhydrazin beim Erhitzen für

[1]) Vgl. *Hptw.*, *S. 370 Anm. 1.*

sich auf 130—140° oder beim Kochen in Xylol (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **82**, 244). Bei lang dauerndem Kochen von 3-Fluorenyliden-phthalid mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol (WISLICENUS, NEBER, *A.* **418**, 292).

2 - Phenyl - 1.4 - dioxo - tetrahydrophthalazin, *α.β* **- Phthalyl - phenylhydrazin** $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot N\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ *(S. 371).* F: 216°; Löslichkeit in Benzol: SIDGWICK, *Soc.* **107**, 675.

2. ***2.4-Dioxo-tetrahydrochinazolin, N.N'-Benzoylen-harnstoff*** bezw. ***2.4-Dioxy-chinazolin*** $C_8H_6O_2N_2$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 373). B.* Aus 2-Ureido-benzoesäure beim Erhitzen auf 190—200° (BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* **41**, 2055) oder beim Behandeln mit Natronlauge (B., Sc., *Am. Soc.* **38**, 1612) oder Salzsäure in der Kälte (LIPPICH, *H.* **90**, 137). Aus 2-Ureido-benzamid beim Kochen mit Wasser (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2437). Aus [2-Amino-benzoyl]-harnstoff beim Erhitzen für sich auf 200° oder beim Kochen mit verd. Säuren (DIELS, WAGNER, *B.* **45**, 882; J., H., *Am. Soc.* **39**, 1438). Aus Isatin-α-oxim beim Erwärmen mit verd. Natronlauge im Wasserbad (HELLER, *B.* **49**, 2774). Aus 2-Methoxy-chinazolon-(4) beim Erhitzen für sich oder mit Salzsäure (MCKEE, *J. pr.* [2] **84**, 823). Aus 2-Äthoxy-chinazolon-(4) beim Kochen mit Salzsäure oder beim Behandeln mit warmer konzentrierter Schwefelsäure oder aus dem Hydrochlorid des 2-Äthoxy-chinazolons-(4) beim Erhitzen für sich, mit Alkohol oder mit Eisessig (FINGER, ZEH, *J. pr.* [2] **81**, 469; F., GÜNZLER, *J. pr.* [2] **83**, 198). — F: 353—354° (korr.) (B., Sc., *Am. Soc.* **38**, 1612), 356° (korr.) (D., W.), 357° (korr.) (McK.). 1000 cm³ Wasser von 23° lösen 0,129 g N.N'-Benzoylen-harnstoff (B., Sc., *Am. Soc.* **41**, 2057). — Liefert beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure 6-Nitro-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin und 6.8-Dinitro-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin (B., Sc., *Am. Soc.* **41**, 2058, 2059). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BOGERT, D. R. P. 228796; *C.* **1911** I, 51; *Frdl.* **10**, 810. — $NaC_8H_5O_2N_2$ + aq. Nadeln. 100 cm³ Wasser von 23° lösen 0,7967 g (B., Sc., *Am. Soc.* **41**, 2058).

3-Methyl-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot N\cdot CH_3\\ NH\cdot CO\end{smallmatrix}$ *(S. 375). B.* Aus 3-Methyl-2-äthoxy-chinazolon-(4) beim Erhitzen mit Salzsäure oder aus dem Hydrochlorid des 3-Methyl-2-äthoxy-chinazolons-(4) beim Umkrystallisieren aus Chloroform oder beim Erhitzen über 100° (FINGER, *J. pr.* [2] **81**, 472; F., GÜNZLER, *J. pr.* [2] **83**, 198). Aus der Natriumverbindung des N.N'-Benzoylen-harnstoffs durch Kochen mit Methyljodid in Methanol (BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* **41**, 2062; vgl. ABT, *J. pr.* [2] **39**, 144). — F: 237—238° (korr.) (B., Sc.), 237,5° (F.).

4 - Oxo - 2 - imino - tetrahydrochinazolin - carbonsäure - (3) - amidin $C_9H_9ON_5 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot N\cdot C(:NH)\cdot NH_2\\ NH\cdot C:NH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Kochen von Dicyandiamid (Bd. III/IV, S. 42) mit Anthranilsäure in Wasser (COHN, *J. pr.* [2] **84**, 407). — Krystalle. Ist bis 280° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Alkohol und siedendem Wasser. — Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure Krystalle, die sich bei 245—246° zersetzen.

3 - [2 - Carboxy - phenyl] - 2.4 - dioxo - tetrahydrochinazolin $C_{15}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ NH\cdot CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Carbonyldianthranilsäurediäthylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 543) beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (HELLER, *B.* **49**, 524, 540). — Stäbchen (aus Eisessig). F: 292—293° (Zers.). Mäßig löslich in heißem Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Wasser und Benzol.

6-Nitro-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin $C_8H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 379). B.* Aus 5-Nitro-2-[ω-nitro-ureido]-benzoesäuremethylester beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 100° (BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* **41**, 2059). Aus N.N'-Benzoylen-harnstoff durch Erhitzen mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (B., Sc., *Am. Soc.* **41**, 2058). — Grünlichgelbe Prismen (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 330—331° (korr.). Mäßig löslich in heißem Methanol und siedendem Eisessig, schwer in heißem Wasser, Alkohol und Äther, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. — Natriumverbindung. Grünlichgelbe Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen. Löslichkeit in Wasser: B., Sc.

6.8 - Dinitro - 2.4 - dioxo - tetrahydrochinazolin $C_8H_4O_6N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N.N'-Benzoylen-harnstoff durch Erhitzen mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure auf 100° (BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* **38**, 1612). Aus 6-Nitro-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin durch Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure (B., Sc., *Am. Soc.* **41**, 2060). — Grünlichgelbe Prismen (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 274—275° (korr.) (B., Sc., *Am. Soc.* **38**, 1612). 100 cm³ Wasser von 23° lösen 0,0157 g (B., Sc., *Am. Soc.* **38**, 1612). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, mäßig löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Eisessig (B., Sc., *Am. Soc.* **38**, 1612). — Ammoniumverbindung. 1000 cm³ Wasser lösen bei 20° 0,021 Mol (B., Sc., *Am. Soc.* **41**, 2060). — $NaC_8H_3O_6N_4 + H_2O$. Gelbe Nadeln. 100 cm³ Wasser lösen bei 20° 1,136 g, bei 2° 0,301 g (B., Sc., *Am. Soc.* **38**, 1613). Verhalten als Indicator bei der Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration: B., Sc. — Kaliumverbindung. 1000 cm³ Wasser lösen bei 20° 0,014 Mol (B., Sc., *Am. Soc.* **41**, 2060).

3. ***2.3 - Dioxo - tetrahydrochinoxalin, N.N'-o-Phenylen-oxamid, N.N'-Oxalyl-o-phenylendiamin*** bezw. ***2.3 - Dioxy - chinoxalin*** $C_8H_6O_2N_2$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form (*S. 380*). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: BÖESEKEN, *R.* **37**, 149; die Leitfähigkeit wird durch Borsäure erniedrigt.

3. Dioxo-Verbindungen $C_9H_8O_2N_2$.

1. ***2.5-Dioxo-4-phenyl-imidazolidin, Lactam der α-Ureido-phenylessigsäure, 5-Phenyl-hydantoin*** $C_9H_8O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix}\!>\!CO$ (*S. 384*). *B.* Aus in ammoniakalischer Lösung linksdrehender α-Ureido-phenylessigsäure beim Kochen mit 5%iger Salzsäure (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **18**, 49). — F: 184—185°.

5-Oxo-2-imino-4-phenyl-imidazolidin, Lactam der α-Guanidino-phenylessigsäure, 5-Phenyl-hydantoin-imid-(2) $C_9H_9ON_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix}\!>\!C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus inakt. Phenylbromessigsäure durch Erwärmen mit Guanidin in wenig Wasser auf 80° (ELLINGER, MATSUOKA, *H.* **89**, 454; vgl. RAMSAY, *B.* **41**, 4392). Durch Erhitzen von Guanidincarbonat mit α-Amino-phenylessigsäure auf 180° (E., M.). — Nadeln (aus Salzsäure + Ammoniak). F: 314—315°. Sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Nitrat. Krystalle. F: 160°.

3 - Amino - 2.5 - dioxo - 4 - phenyl - imidazolidin, 1 - Amino - 5 - phenyl - hydantoin $C_9H_9O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot N(NH_2) \\ OC\text{———}NH \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus 1-Benzalamino-5-phenyl-hydantoin durch Erwärmen mit Schwefelsäure (BAILEY, PRITCHETT, *Am. Soc.* **40**, 1234). — Gelbliche Krystalle (aus Essigsäure). Beginnt bei 215° zu sintern, zersetzt sich bei 232°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

3 - Benzalamino - 2.5 - dioxo - 4 - phenyl - imidazolidin, 1 - Benzalamino - 5 - phenyl-hydantoin $C_{16}H_{13}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot N(N{:}CH\cdot C_6H_5) \\ OC\text{————————}NH \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus α-[β-Benzal-α-carbaminyl-hydrazino]-phenylessigsäureamid beim Kochen mit 10%iger Kalilauge (BAILEY, PRITCHETT, *Am. Soc.* **40**, 1234). Aus α-[β-Benzal-α-carbaminyl-hydrazino]-phenylessigsäurenitril bei der Einw. von konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (B., P.). — Krystalle (aus 70%igem Alkohol). Erweicht bei 245°, wird bei 250° braun.

2-Oxo-5-thion-4-phenyl-imidazolidin, 5-Phenyl-4-thio-hydantoin $C_9H_8ON_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot NH \\ SC\cdot NH \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus α-Carbäthoxyamino-phenylthioessigsäureamid beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 1212). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 259°. Löslich in siedendem Alkohol.

2. *[2.6 - Dimethyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.4)] - imid, [2.6-Dimethyl-cinchomeronsäure]-imid* $C_9H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4) beim Erhitzen auf 230° (MUMM, HÜNEKE, *B.* **50**, 1581). — Nadeln (aus Aceton). F: 230°. — Leicht löslich in Essigester, Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin, sehr schwer in Äther. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-diamid. Bei der Einw. von 4n-Kalilauge entsteht 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-amid-(3).

4. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_2N_2$.

1. ***2.6-Dioxo-4-phenyl-hexahydropyrimidin, Lactam der β-Ureido-hydrozimtsäure, 4-Phenyl-hydrouracil*** $C_{10}H_{10}O_2N_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot NH\\CO\text{———}NH\end{matrix}>CO$ (*S. 387*). *B.* Wurde einmal im Harn von Katzen nach subcutaner Verabreichung von salzsaurem dl-Phenylalanin gefunden (DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 37).

2. ***3.5-Dioxo-4-benzyl-pyrazolidin*** $C_{10}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\text{———}CO\\OC\cdot NH\cdot NH\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzylmalonsäure-dihydrazid beim Erwärmen mit alkoh. Jod-Lösung oder beim Behandeln mit salpetriger Säure oder aus dem Hydrochlorid des Benzylmalonsäure-dihydrazids beim Erhitzen oder längeren Aufbewahren (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 325). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 241°. Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther.

3. ***2.5-Dioxo-4-benzyl-imidazolidin, Lactam der α-Ureido-hydrozimtsäure, 5-Benzyl-hydantoin*** $C_{10}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\\OC\cdot NH\end{matrix}>CO$.

a) ***Rechtsdrehendes 5-Benzyl-hydantoin*** $C_{10}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\\OC\cdot NH\end{matrix}>CO$. *B.* Aus linksdrehender α-Ureido-β-phenyl-propionsäure beim Kochen mit verd. Salzsäure (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 29, 35). — Prismen (aus Wasser). F: 181—183°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, mäßig löslich in Alkohol. $[\alpha]_D$: +96,4° (50%iger Alkohol; c = 0,5). — Beim Aufbewahren in verd. Ammoniak oder in Natronlauge erfolgt Racemisierung.

b) ***Linksdrehendes 5-Benzyl-hydantoin*** $C_{10}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\\OC\cdot NH\end{matrix}>CO$. *B.* Aus rechtsdrehender α-Ureido-β-phenyl-propionsäure beim Kochen mit verd. Salzsäure (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 29, 36). — Prismen (aus Wasser). F: 181—183°. $[\alpha]_D$: —79,7° (50%iger Alkohol; c = 0,5). — Beim Aufbewahren in verd. Ammoniak oder in Natronlauge oder beim Erwärmen mit konz. Salzsäure erfolgt Racemisierung.

c) ***Inaktives 5-Benzyl-hydantoin*** $C_{10}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\\OC\cdot NH\end{matrix}>CO$. *B.* Man verdampft gleiche Mengen dl-Phenylalanin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung zur Sirupkonsistenz und erwärmt den Rückstand mit verd. Salzsäure (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 373). Aus inakt. α-Ureido-β-phenyl-propionsäure durch Kochen mit verd. Salzsäure (WH., H., *Am.* **45**, 374; LIPPICH, *H.* **90**, 131). Durch Reduktion von 5-Benzal-hydantoin mit Zink und siedendem Eisessig (JOHNSON, BATES, *Am. Soc.* **38**, 1094), mit Zinn und heißer 20%iger Salzsäure (WHEELER, HOFFMAN, JOHNSON, *J. biol. Chem.* **10**, 154; J., B.), mit siedender Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) bei Gegenwart von rotem Phosphor (WH., H., *Am.* **45**, 372) oder mit Natriumamalgam (J., BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **12**, 188). Aus 5-Benzyl-2-thio-hydantoin beim Behandeln mit 25%iger wäßriger Chloressigsäure (J., O'BRIEN, *J. biol. Chem.* **12**, 212). — Prismen (aus Alkohol). F: 190° (WH., H.; J., B.), 186° (im geschlossenen Röhrchen) (L.). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Äther (L.). — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7), Jod und rotem Phosphor dl-Phenylalanin; beim Kochen mit Barytwasser entsteht außerdem noch inakt. α-Ureido-β-phenyl-propionsäure; diese Verbindung entsteht auch bei kurzem Kochen mit verd. Natronlauge (WH., H.). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° 5-[4-Nitro-benzyl]-hydantoin (J., BR.).

1-Phenyl-2.5-dioxo-4-benzyl-imidazolidin, 3-Phenyl-5-benzyl-hydantoin $C_{16}H_{14}O_2N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{array}\!\!>CO$ *(S. 388)*. *B.* Aus 3-Phenyl-5-benzyl-2-thio-hydantoin bei der Einw. von Äthylbromid und Natriumäthylat-Lösung und Behandeln des entstandenen 1-Phenyl-2-äthylmercapto-4-benzyl-imidazolons-(5) (viscoses Öl) mit Salzsäure (JOHNSON, BRAUTLECHT, *Am. Soc.* **33**, 1536). — F: 180—181°. — Gibt bei der Einw. von Barytwasser dl-Phenylalanin, Anilin, Kohlendioxyd und andere Produkte.

1.3-Diphenyl-2.5-dioxo-4-benzyl-imidazolidin, 1.3-Diphenyl-5-benzyl-hydantoin $C_{22}H_{18}O_2N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(C_6H_5) \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus α-Anilino-β-phenyl-propionsäure oder aus ihrem Äthylester durch Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 140—150° (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **36**, 1741). Aus den beiden Formen des 1.3-Diphenyl-5-benzal-hydantoins durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei Gegenwart von rotem Phosphor (J., HADLEY, *Am. Soc.* **37**, 177). Aus 1.3-Diphenyl-5-benzyl-2-thio-hydantoin durch Erhitzen mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung auf 150° (J., SH.). — Krystalle (aus Äther). F: 58—62° (J., SH.; J., H.). Sehr hygroskopisch (J., H.). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser und in kalter Natronlauge (J., H.).

[2.5-Dioxo-4-benzyl-imidazolidyl-(1)]-essigsäure, 5-Benzyl-hydantoin-essigsäure-(3) $C_{12}H_{12}O_4N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\text{————}NH \\ OC\cdot N(CH_2\cdot CO_2H) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus inakt. α-[ω-Carboxy-methyl-ureido]-β-phenyl-propionsäure beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (JOHNSON, BATES, *Am. Soc.* **38**, 1097). Aus 5-Benzal-hydantoin-essigsäure-(3) durch Reduktion mit Zinn und 20%iger Salzsäure (J., B., *Am. Soc.* **38**, 1095). Aus 5-Benzyl-hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester beim Eindampfen mit konz. Salzsäure oder beim Kochen mit 2n-Kalilauge (J., B.). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 184—185°.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_4N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\text{————}NH \\ OC\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus 5-Benzyl-hydantoin und Chloressigsäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, BATES, *Am. Soc.* **38**, 1095). Aus 5-Benzyl-hydantoin-essigsäure-(3) beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (J., B.). Durch Reduktion von 5-Benzal-hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester mit Zink und siedendem Eisessig oder mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (J., B.). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 157°. Löslich in Alkohol. — Liefert beim Eindampfen mit konz. Salzsäure 5-Benzyl-hydantoin-essigsäure-(3), beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 140—146° Phenylalanin und andere Produkte. Beim Erhitzen mit Kalilauge erhält man je nach den Bedingungen inakt. α-[ω-Carboxymethyl-ureido]-β-phenyl-propionsäure oder 5-Benzyl-hydantoin-essigsäure-(3).

2.5-Dioxo-4-[4-nitro-benzyl]-imidazolidin, 5-[4-Nitro-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_9O_4N_3 = \begin{array}{l} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus 5-Benzyl-hydantoin bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° (JOHNSON, BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **12**, 188). — Gelbliche Prismen (aus Essigsäure). F: 238—240° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

5-Oxo-2-thion-4-benzyl-imidazolidin, 5-Benzyl-2-thio-hydantoin $C_{10}H_{10}ON_2S = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{array}\!\!>CS$. *B.* Aus 5-Benzal-2-thio-hydantoin durch Reduktion mit Natriumamalgam (JOHNSON, O'BRIEN, *J. biol. Chem.* **12**, 212). Aus 1-Acetyl-5-benzyl-2-thio-hydantoin durch Behandeln mit Salzsäure (J., O'BR., *J. biol. Chem.* **12**, 211). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185°. — Liefert beim Behandeln mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung 5-Benzyl-hydantoin. — Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 370).

1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-benzyl-imidazolidin, 3-Phenyl-5-benzyl-2-thio-hydantoin $C_{16}H_{14}ON_2S = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{array}\!\!>CS$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des dl-Phenylalanins durch Kochen mit Phenylsenföl in verd. Alkohol und nachfolgendes Eindampfen mit Salzsäure (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **10**, 144). Aus 3-Phenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin durch Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge (JOHNSON, BR., *Am. Soc.* **33**, 1535). — Prismen (aus Alkohol). F: 187° (B.; J., B.). Leicht löslich in Aceton, Benzol und

Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (B.). — Gibt beim Behandeln mit Äthylbromid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung und nachfolgender Einw. von Salzsäure 3-Phenyl-5-benzyl-hydantoin (J., B.).

1.3-Diphenyl-5-oxo-2-thion-4-benzyl-imidazolidin, 1.3-Diphenyl-5-benzyl-2-thio-hydantoin $C_{22}H_{18}ON_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(C_6H_5) \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix} > CS$. *B.* Aus α-Anilino-β-phenyl-propionsäure durch Erhitzen mit Phenylsenföl auf 130—135° (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **36**, 1740). Aus 1.3-Diphenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor in Eisessig (J., HADLEY, *Am. Soc.* **37**, 175). — Prismen (aus Alkohol). F: 130° (J., H.). Leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig, sehr schwer in heißem Wasser (J., SH.). Unlöslich in warmer verdünnter Natronlauge (J., SH.). — Gibt beim Erhitzen mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung auf 150° 1.3-Diphenyl-5-benzyl-hydantoin (J., SH.).

3-Acetyl-5-oxo-2-thion-4-benzyl-imidazolidin, 1-Acetyl-5-benzyl-2-thio-hydantoin $C_{12}H_{12}O_2N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ OC\text{———}NH \end{matrix} > CS$. *B.* Durch Erwärmen von dl-Phenylalanin mit Ammoniumrhodanid oder Kaliumrhodanid in Acetanhydrid + Eisessig (JOHNSON, O'BRIEN, *J. biol. Chem.* **12**, 211; J., NICOLET, *Am.* **49**, 200). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 170° (J., N.). Schwer löslich in Wasser (J., N.). — Gibt bei der Einw. von Salzsäure 5-Benzyl-2-thio-hydantoin (J., N.; J., O'BR.).

5-Oxo-2-thion-4-[3.5-dibrom-benzyl]-imidazolidin, 5-[3.5-Dibrom-benzyl]-2-thio-hydantoin $C_{10}H_8ON_2Br_2S = \begin{matrix} C_6H_3Br_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix} > CS$. *B.* Aus 1-Acetyl-5-[3.5-dibrom-benzyl]-2-thio-hydantoin beim Behandeln mit Salzsäure (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **35**, 1135). — Nadeln (aus Alkohol). F: 243°.

3-Acetyl-5-oxo-2-thion-4-[3.5-dibrom-benzyl]-imidazolidin, 1-Acetyl-5-[3.5-dibrom-benzyl]-2-thio-hydantoin $C_{12}H_{10}O_2N_2Br_2S = \begin{matrix} C_6H_3Br_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ OC\text{———}NH \end{matrix} > CS$. *B.* Aus inakt. β-[3.5-Dibrom-phenyl]-alanin beim Umsetzen mit Ammoniumrhodanid in Acetanhydrid (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **35**, 1135). — Platten (aus Alkohol). F: 171°.

4. ***2.5-Dioxo-4-methyl-4-phenyl-imidazolidin, 5-Methyl-5-phenyl-hydantoin*** $C_{10}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} (CH_3)(C_6H_5)C\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix} > CO$. *B.* Aus α-Ureido-α-phenyl-propionsäure-äthylester durch Erhitzen auf 200° oder durch Kochen mit Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 310427; *C.* **1919** II, 423; *Frdl.* **13**, 805). Aus α-Carbäthoxyamino-α-phenyl-propionsäureamid beim Kochen mit 33%iger Kalilauge (Chem. Fabr. v. H.). Beim Kochen von α-Ureido-α-phenyl-propionsäurenitril mit 20%iger Salzsäure (Chem. Fabr. v. H.). Beim Kochen von 5-Methyl-5-phenyl-2-thio-hydantoin mit Natronlauge und Ferrosulfat (Chem. Fabr. v. H.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 197°.

5-Oxo-2-thion-4-methyl-4-phenyl-imidazolidin, 5-Methyl-5-phenyl-2-thio-hydantoin $C_{10}H_{10}ON_2S = \begin{matrix} (CH_3)(C_6H_5)C\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix} > CS$. *B.* Beim Kochen von α-Amino-α-phenyl-propionsäureamid mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 310427; *C.* **1919** II, 423; *Frdl.* **13**, 806). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169°. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge und Ferrosulfat 5-Methyl-5-phenyl-hydantoin.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_2N_2$.

1. ***2.6-Dioxo-4-methyl-4-phenyl-hexahydropyrimidin, 4-Methyl-4-phenyl-hydrouracil*** $C_{11}H_{12}O_2N_2 = H_2C < \begin{matrix} C(CH_3)(C_6H_5)\cdot NH \\ CO\text{———}NH \end{matrix} > CO$. *B.* Aus β-Amino-β-phenyl-buttersäure durch Erwärmen mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (POSNER, *A.* **389**, 77). — Krystalle (aus Alkohol). F: 240—241°. Unlöslich in Wasser und in Ammoniak.

2. ***2.6-Dioxo-5-methyl-4-phenyl-hexahydropyrimidin, 5-Methyl-4-phenyl-hydrouracil*** $C_{11}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot HC < \begin{matrix} CH(C_6H_5)\cdot NH \\ CO\text{———}NH \end{matrix} > CO$. *B.* Aus β-Ureido-β-phenyl-isobuttersäure beim Erhitzen auf 160° (POSNER, *A.* **389**, 74). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 185°. Unlöslich in kaltem Wasser, Säuren und Alkalilaugen.

6-Oxo-2-thion-5-methyl-4-phenyl-hexahydropyrimidin, 5-Methyl-4-phenyl-2-thio-hydrouracil $C_{11}H_{12}ON_2S = CH_3\cdot HC<\frac{CH(C_6H_5)\cdot NH}{CO——NH}>CS$. *B.* Aus β-Amino-β-phenyl-isobuttersäure beim Erwärmen mit Kaliumrhodanid in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad und folgendes Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 140° (POSNER, *A.* **389**, 74). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186°. Schmeckt sehr bitter. Sehr schwer löslich in Wasser.

3. ***3.5-Dioxo-4-[3-methyl-benzyl]-pyrazolidin*** $C_{11}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC——CO$ / $OC\cdot NH\cdot NH$. *B.* Aus m-Xylyl-malonsäure-dihydrazid (Ergw. Bd. IX, S. 385) beim Erwärmen mit Jod in Alkohol auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 334). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 236—237°. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Alkohol, Wasser und Eisessig in der Hitze.

4. ***2.5-Dioxo-4-äthyl-4-phenyl-imidazolidin, 5-Äthyl-5-phenyl-hydantoin*** $C_{11}H_{12}O_2N_2$ = $\frac{(C_2H_5)(C_6H_5)C\cdot NH}{OC\cdot NH}>CO$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-malonsäure-diamid bei längerem Aufbewahren mit Hypochlorit oder Hypobromit (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 310426; *C.* **1919** II, 262; *Frdl.* **13**, 802). Aus Äthyl-phenyl-cyanessigsäureamid bei der Einw. von Natriumhypobromit-Lösung (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 309508; *C.* **1919** II, 262; *Frdl.* **13**, 801). Aus (nicht näher beschriebenem) α-Amino-α-phenyl-buttersäureamid durch Erwärmen mit Phosgen in Benzol oder durch Erhitzen mit Diphenylcarbonat auf 180—190° (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 310427; *C.* **1919** II, 423; *Frdl.* **13**, 805). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202° (Chem. Fabr. v. H.), 197° (PIOTROWSKI, *C.* **1916** II, 1182). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser (P.). — Verwendung als Schlafmittel (Nirvanol): Chem. Fabr. v. H.; P.; WERNECKE, *Dtsch. med. Wchschr.* **42** [1916], 1193; vgl. a. CURSCHMANN, *C.* **1918** II, 642; MAJERUS, *C.* **1919** III, 23; MICHALKE, *C.* **1919** III, 23; MEISSNER, *C.* **1919** III, 1074. — Das Natriumsalz schmeckt bitter; ist in Wasser leicht löslich (P.).

6. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{14}O_2N_2$.

1. ***2.6-Dioxo-4-äthyl-4-phenyl-hexahydropyrimidin, 4-Äthyl-4-phenyl-hydrouracil*** $C_{12}H_{14}O_2N_2 = H_2C<\frac{C(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot NH}{CO——NH}>CO$. *B.* Aus β-Amino-β-phenyl-n-valeriansäure beim Erwärmen mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (POSNER, *A.* **389**, 89). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 220—221°. Unlöslich in Ammoniak.

2. ***N.N'-Adipinyl-o-phenylendiamin*** $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<\frac{NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2}{NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2}$. Über eine Verbindung, die vielleicht als Polymeres dieser Struktur zu betrachten ist, vgl. WEDEKIND, *Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide* **8**, 303; *C.* **1911** II, 335; KIEFER, Diss. [Göttingen 1921].

5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_2$.

1. 4.5-Dioxo-3-phenyl-pyrazolin $C_9H_6O_2N_2$ = $OC——C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot NH\cdot N$.

1-Benzyl-5-oxo-4-oximino-3-phenyl-pyrazolin, 1-Benzyl-4-isonitroso-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{13}O_2N_3$ = $HO\cdot N:C——C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Benzyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) durch gelindes Erwärmen mit Natriumnitrit und Essigsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 55). — Tiefrote Nadeln (aus Eisessig). F: 161—162°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Ligroin und heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Löslich in Ammoniak und verd. Alkalilaugen.

1-[2.4-Dimethyl-benzyl]-5-oxo-4-oximino-3-phenyl-pyrazolin, 1-[2.4-Dimethyl-benzyl]-4-isonitroso-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{17}O_2N_3$ = $\begin{array}{l}HO\cdot N:C\text{———————}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N[CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2]\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 1-[2.4-Dimethyl-benzyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) beim Behandeln mit Natriumnitrit in Essigsäure unter Eiskühlung (Curtius, *J. pr.* [2] **85**, 152). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in Ammoniak. — Gibt mit Silbernitrat ein Silbersalz, das beim Erwärmen mit Eisessig in das Silbersalz des 1-[2.4-Dimethyl-benzyl]-4-nitro-3-phenyl-pyrazolons-(5)(?) übergeht.

1-[2-Carboxy-phenyl]-5-oxo-4-oximino-3-phenyl-pyrazolin, 1-[2-Carboxy-phenyl]-4-isonitroso-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{11}O_4N_3$ = $\begin{array}{l}HO\cdot N:C\text{———————}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) durch Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (Michaelis, *A.* **373**, 196). — Scharlachrote Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser) oder wasserfreie Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 213°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig und heißem Wasser. Die Lösungen sind gelb. Löst sich leicht in verd. Alkalilaugen und fällt auf Zusatz von Säuren unverändert wieder aus. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure 1-[2-Carboxy-phenyl]-4-nitro-3-phenyl-pyrazolon-(5).

1-[2-Carboxy-phenyl]-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-pyrazolin bezw. **4-Benzolazo-1-[2-carboxy-phenyl]-5-oxy-3-phenyl-pyrazol (4-Benzolazo-1-[2-carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5))** $C_{22}H_{16}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{———————}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:N\cdot C\text{———————}C\cdot C_6H_5\\ \quad HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer oder alkalischer Lösung unter Kühlung (Michaelis, *A.* **373**, 197). — Rote Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 225°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther mit gelber Farbe.

1-[2-Carboxy-phenyl]-5-oxo-4-p-tolylhydrazono-3-phenyl-pyrazolin bezw. **4-p-Toluolazo-1-[2-carboxy-phenyl]-5-oxy-3-phenyl-pyrazol (4-p-Toluolazo-1-[2-carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5))** $C_{23}H_{18}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{———————}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{———————}C\cdot C_6H_5\\ \quad HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) und p-Toluoldiazoniumchlorid (Michaelis, *A.* **373**, 198). — Orangerote Nadeln. F: 194°. — Beim Umkrystallisieren aus Essigester wurde einmal eine isomere Verbindung $C_{23}H_{18}O_3N_4$ vom Schmelzpunkt 277° erhalten.

1-Piperonyl-5-oxo-4-oximino-3-phenyl-pyrazolin, 1-Piperonyl-4-isonitroso-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{13}O_4N_3$ = $\begin{array}{l}HO\cdot N:C\text{———————}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N[CH_2\cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CH_2]\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 1-Piperonyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) beim Behandeln mit Natriumnitrit in Essigsäure unter Eiskühlung (Curtius, *J. pr.* [2] **85**, 474). — Rotes Pulver. F: 162° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löslich in Natronlauge und Ammoniak.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_2N_2$.

1. ***2.6-Dioxo-4-phenyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***2.6-Dioxy-4-phenyl-pyrimidin*** $C_{10}H_8O_2N_2$ = $HC<\begin{array}{l}C(C_6H_5)\cdot NH\\ CO\text{——}NH\end{array}>CO$ bezw. $HC<\begin{array}{l}C(C_6H_5)\cdot N\\ C(OH):N\end{array}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***4-Phenyl-uracil*** *(S. 397)*. *B.* Beim Erhitzen von 4-Phenyl-2-thio-uracil mit Chloressigsäure und Wasser (Johnson, Hemingway, *Am. Soc.* **37**, 381). Aus 6-Chlor-2-äthylmercapto-4-phenyl-pyrimidin durch Hydrolyse mit Salzsäure (J., H.). — Prismen (aus Alkohol). F: 270°.

6-Oxo-2-imino-4-phenyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2-Amino-4-phenyl-pyrimidon-(6) (6-Oxy-2-amino-4-phenyl-pyrimidin)** $C_{10}H_9ON_3$ = $HC<\substack{C(C_6H_5)\cdot NH \\ CO——NH}>C:NH$ bezw. $HC<\substack{C(C_6H_5)\cdot N \\ CO——NH}>C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen, **4-Phenyl-isocytosin** *(S. 397)*. Existiert in 4 verschiedenen Modifikationen[1]) (JOHNSON, HILL, *Am. Soc.* **36**, 1205).

α-Modifikation. *B.* Aus Guanidin-rhodanid und Benzoylessigester beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (J., H.). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 279—280° (Zers.). Schmilzt im Gemisch mit der δ-Modifikation bei 279—280°, im Gemisch mit der β- oder γ-Form bei 303°. Löslich in heißem Wasser und in Natronlauge. — Geht bei längerem Kochen der alkoh. Lösung in die β-Modifikation über.

β-Modifikation. *B.* Bei längerem Kochen der alkoh. Lösung der α-Modifikation (J., H.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 303° (Zers.). Schmilzt im Gemisch mit jeder der drei anderen Formen bei 303°.

γ-Modifikation. Entspricht der im *Hptw.* beschriebenen, bei 294—295° schmelzenden Form. — *B.* Durch Behandeln des Hydrochlorids (s. u.) mit 1 Mol Ammoniak (J., H.). — F: 303° (Zers.); schmilzt im Gemisch mit der α-, β- oder δ-Modifikation bei 303°. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

δ-Modifikation. Entspricht der im *Hptw.* beschriebenen, bei 272—274° schmelzenden Form. — F: 279—280° (Zers.); schmilzt im Gemisch mit der α-Modifikation bei 279—280°, im Gemisch mit der β- oder γ-Modifikation bei 303° (J., H.). Löslich in Wasser. — Bleibt beim Kochen mit Alkohol unverändert.

Alle 4 Modifikationen liefern mit Salzsäure dasselbe Hydrochlorid. — $C_{10}H_9ON_3 + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Salzsäure). F: 266° (Zers.). Liefert bei Einw. von Ammoniak die γ-Modifikation.

2-Oxo-6-imino-4-phenyl-tetrahydropyrimidin bezw. **6-Amino-4-phenyl-pyrimidon-(2) (2-Oxy-6-amino-4-phenyl-pyrimidin)** $C_{10}H_9ON_3$ = $HC<\substack{C(C_6H_5)\cdot NH \\ C(:NH)\cdot NH}>CO$ bezw. $HC<\substack{C(C_6H_5)\cdot NH \\ C(NH_2)==N}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen, **4-Phenyl-cytosin.** *B.* Aus 6-Amino-2-äthylmercapto-4-phenyl-pyrimidin beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **37**, 382). — Nadeln oder Würfel mit 1 H_2O (aus Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 300°. Verliert das Krystallwasser erst bei 120°. Löslich in der Siedehitze in Wasser und Alkohol. Löslich in Natronlauge, unlöslich in kaltem Ammoniak. — $C_{10}H_9ON_3 + HCl + H_2O$. Nadeln. F: 274° (Zers.). — $C_{10}H_9ON_3 + HBr + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht unterhalb 300°. — Nitrat. Krystallisiert aus heißer wäßriger Lösung in Nadeln, die sich beim Erkalten der Lösung in Prismen umwandeln. Zersetzt sich oberhalb 245°.

1-Methyl-2.6-dioxo-4-phenyl-tetrahydropyrimidin, 1-Methyl-4-phenyl-uracil $C_{11}H_{10}O_2N_2 = HC<\substack{C(C_6H_5)\cdot NH \\ CO—N(CH_3)}>CO$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus der Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Phenyl-isoxazols beim Behandeln mit Kaliumcyanat in Wasser unter Kühlung, neben 1-Methyl-4-amino-5-benzoyl-uracil (S. 448) (KNUST, MUMM, *B.* **50**, 570, 572). — Krystalle (aus Alkohol). F: 221°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter in Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalilaugen. — $C_{11}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 221°.

6-Oxo-2-thion-4-phenyl-tetrahydropyrimidin, 4-Phenyl-2-thio-uracil (6-Oxy-2-mercapto-4-phenyl-pyrimidin) $C_{10}H_8ON_2S = HC<\substack{C(C_6H_5)\cdot NH \\ CO——NH}>CS$ bezw. desmotrope Formen *(S. 398)*. *B.* Aus Benzoylessigester und Thioharnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **37**, 380). — Nadeln (aus Eisessig). F: 259°. — Gibt beim Erhitzen mit Chloressigsäure 4-Phenyl-uracil. Das Natriumsalz liefert beim Behandeln mit Äthylbromid 6-Oxy-2-äthylmercapto-4-phenyl-pyrimidin.

2. ***4.5-Dioxo-3-p-tolyl-pyrazolin*** $C_{10}H_8O_2N_2 = \begin{matrix} OC——C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$.

5-Imino-4-phenylhydrazono-3-p-tolyl-pyrazolin bezw. **4-Benzolazo-5-amino-3-p-tolyl-pyrazol** $C_{16}H_{15}N_5 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C——C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ HN:C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:N\cdot C——C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 3-p-Tolyl-

[1]) Vgl. dazu *Hptw. Bd. XXIV, S. 397 Anm. 1.*

pyrazolon-(5)-imid-hydrochlorid und Benzoldiazoniumchlorid (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 7). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 233°. — Läßt sich in salzsaurer Lösung diazotieren. Liefert ein gelbes Silbersalz.

3. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-phenyl-4-formyl-pyrazolin, 3(bezw. 5)-Phenyl-4-formyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_{10}H_8O_2N_2$ = $\begin{array}{l}OHC\cdot HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OHC\cdot C\text{===}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot NH\cdot NH\end{array}$.

1-[4-Brom-phenyl]-4-phenyliminomethyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) bezw. 1-[4-Brom-phenyl]-4-anilinomethylen-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{22}H_{16}ON_3Br$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:CH\cdot HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C\text{——}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) und N.N'-Diphenyl-formamidin in Ligroin beim Erhitzen auf 125° (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1516). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188°.

1-o-Tolyl-4-phenyliminomethyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) bezw. 1-o-Tolyl-4-anilinomethylen-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{23}H_{19}ON_3$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:CH\cdot HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C\text{——}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen von 1-o-Tolyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) mit N.N'-Diphenyl-formamidin in Xylol (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1512). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. — Liefert bei Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig oder Chloroform das Dibromid $C_{23}H_{19}ON_3Br_2$ (gelbe Krystalle; F: 238°); dieses geht beim Behandeln mit Alkohol in 1-o-Tolyl-4-[4-brom-anilinomethylen]-3-phenyl-pyrazolon-(5), beim Behandeln mit Pyridin und Alkohol in 4.4'-Methenyl-bis-[1-o-tolyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4147) über, das man auch bei kurzem Erwärmen von 1-o-Tolyl-4-anilinomethylen-3-phenyl-pyrazolon-(5) mit alkoh. Kalilauge erhält.

1-o-Tolyl-4-[4-chlor-phenyliminomethyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) bezw. 1-o-Tolyl-4-[4-chlor-anilinomethylen]-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{23}H_{18}ON_3Cl$ = $\begin{array}{l}C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH:C\text{——}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) und N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-formamidin beim Erhitzen in Xylol oder Ligroin (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1512). — Gelbe Krystalle. F: 181°.

1-o-Tolyl-4-[3-brom-phenyliminomethyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) bezw. 1-o-Tolyl-4-[3-brom-anilinomethylen]-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{23}H_{18}ON_3Br$ = $\begin{array}{l}C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_4Br\cdot NH\cdot CH:C\text{——}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) und N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-formamidin (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1515). — Gelbe Krystalle. F: 148—150°.

1-o-Tolyl-4-[4-brom-phenyliminomethyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) bezw. 1-o-Tolyl-4-[4-brom-anilinomethylen]-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{23}H_{18}ON_3Br$ = $\begin{array}{l}C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_4Br\cdot NH\cdot CH:C\text{——}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) und N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-formamidin durch Kochen in hochsiedendem Ligroin (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1514). Aus dem aus 1-o-Tolyl-4-anilinomethylen-3-phenyl-pyrazolon-(5) und Brom erhaltenen Dibromid (s. o.) beim Auflösen in Alkohol (D., O'BR., J.). — Gelbe Nadeln. F: 142—143°. Leicht löslich in Alkohol.

1-o-Tolyl-4-[2.4-dimethyl-phenyliminomethyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) bezw. 1-o-Tolyl-4-[asymm.-m-xylidino-methylen]-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{25}H_{23}ON_3$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH:C\text{——}C\cdot C_6H_5\\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus

1-o-Tolyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) und N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-formamidin in siedendem Xylol (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1512). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 142°.

4. ***4.5-Dioxo-2-benzyl-Δ²-imidazolin*** $C_{10}H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix}OC—N\\|\\OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

5 (bezw. 4) - Oxo - 4 (bezw. 5) - [4-nitro-phenylhydrazono]-2-benzyl-Δ²-imidazolin bezw. [4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 4 (bezw. 5)⟩ - [5 (bezw. 4) - oxy - 2 - benzyl - imidazol] ([4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4 (bezw. 5)⟩-[2-benzyl-imidazolon-5 (bezw. 4)]) $C_{16}H_{13}O_3N_5$ = $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C—N\\|\\OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C—N\\||\\HO\cdot C\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Benzyl-imidazolon-(4 bezw. 5) beim Behandeln mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Natriumacetat-Lösung (FINGER, ZEH, *J. pr.* [2] **82**, 54). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Amylalkohol). Bräunt sich beim Erhitzen bei 235° und zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

5. ***2.5-Dioxo-4-benzal-imidazolidin, Lactam der α-Ureido-zimtsäure, 5-Benzal-hydantoin*** $C_{10}H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:C\cdot NH\\|\\OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$.

a) Niedrigerschmelzende Form *(S. 399)*. *B.* Aus Hydantoin beim Kochen mit Benzaldehyd in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat und wenig Essigsäureanhydrid (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 371; vgl. a. JOHNSON, BATES, *Am. Soc.* **37**, 385). Aus 5-Benzal-2-thio-hydantoin durch Behandeln mit einer 20%igen wäßrigen Lösung von Chloressigsäure (J., O'BRIEN, *J. biol. Chem.* **12**, 211). Beim Erwärmen von 2-Methylmercapto-4-benzal-imidazolon-(5) mit konz. Salzsäure (J., NICOLET, *Am. Soc.* **34**, 1052). — F: 220° (WH., H.; J., BA.). — Läßt sich zu 5-Benzyl-hydantoin reduzieren durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (WH., H.), durch Behandeln mit Aluminiumamalgam (WH., H.) oder Natriumamalgam (J., BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **12**, 188), durch Erhitzen mit Zinn und 20%iger Salzsäure (J., BATES, *Am. Soc.* **38**, 1094; vgl. WH., H., J., *J. biol. Chem.* **10**, 154) oder durch Kochen mit Zink und Eisessig (J., BA.). Gibt beim Behandeln mit Chlor in Eisessig 5-[α-Chlor-benzal]-hydantoin; reagiert analog mit Brom (WH., H., J., *J. biol. Chem.* **10**, 154, 156). Das Natriumsalz gibt beim Erwärmen mit Chloressigsäureäthylester und Kaliumjodid in Alkohol 5-Benzal-hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester vom Schmelzpunkt 174°, neben geringen Mengen einer stereoisomeren(?) Verbindung vom Schmelzpunkt 158°, die jedoch von HAHN, EVANS (*Am. Soc.* **50** [1928], 811) nicht wieder aufgefunden werden konnte (J., BA., *Am. Soc.* **38**, 1092).

b) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form in sehr geringer Menge bei der Kondensation von Hydantoin mit Benzaldehyd (JOHNSON, BATES, *Am. Soc.* **37**, 383). — Prismen (aus Alkohol). F: 246°. In Alkohol schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form.

5-Oxo-2-imino-4-benzal-imidazolidin, 5-Benzal-hydantoin-imid-(2), 5-Benzal-glykocyamidin $C_{10}H_9ON_3$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:C\cdot NH\\|\\OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C:NH$ bezw. desmotrope Formen *(S. 399)*. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf Glykocyamidin in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **37**, 2425). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 297°. — Gibt mit Methyljodid in Kalilauge 3-Methyl-5-benzal-glykocyamidin.

5 - Oxo - 2 - methylimino - 4 - benzal - imidazolidin, 5 - Benzal - hydantoin - methylimid-(2), N²-Methyl-5-benzal-glykocyamidin $C_{11}H_{11}ON_3$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:C\cdot NH\\|\\OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Hydrochlorid des N²-Methyl-glykocyamidins und Benzaldehyd beim Kochen in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **37**, 2424, 2425). In geringer Menge durch 36-stdg. Erhitzen von 2-Äthylmercapto-5-benzal-hydantoin mit Methylamin in Alkohol im Rohr auf 100° (J., N.). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 223°. Löst sich leicht in verdünnter kalter Natronlauge und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. — Wird beim Erwärmen mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad zu Methylglykocyamin (vgl. *Hptw. Bd. IV, S. 360*) hydrolysiert, das beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° 3-Methyl-glykocyamidin und N²-Methyl-glykocyamidin liefert (J., N., *Am. Soc.* **37**, 2426).

1-Methyl-2.5-dioxo-4-benzal-imidazolidin, 3-Methyl-5-benzal-hydantoin $C_{11}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}NH \\ OC\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 1-Methyl-2-methylmercapto-4-benzal-imidazolon-(5) beim Behandeln mit konz. Salzsäure (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **34**, 1052). — Prismen (aus Alkohol). F: 221°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in verd. Natronlauge.

1-Methyl-5-oxo-2-imino-4-benzal-imidazolidin, 3-Methyl-5-benzal-hydantoin-imid-(2), 3-Methyl-5-benzal-glykocyamidin $C_{11}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}NH \\ OC\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C:NH$ bezw. desmotrope Formen.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Kochen von 3-Methyl-glykocyamidin und Benzaldehyd in Eisessig (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **37**, 2423, 2426). Aus 5-Benzal-glykocyamidin beim Behandeln mit Methyljodid in alkal. Lösung (J., N., *Am. Soc.* **37**, 2426). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 246—247° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich nicht in 5%iger Natronlauge.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* In sehr geringer Menge neben der höherschmelzenden Form beim Kochen von 3-Methyl-glykocyamidin mit Benzaldehyd in Eisessig (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **37**, 2424). — Nadeln (aus Alkohol). F: 237—239°. Unlöslich in 5%iger heißer Kalilauge.

1-Äthyl-2.5-dioxo-4-benzal-imidazolidin, 3-Äthyl-5-benzal-hydantoin $C_{12}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 1-Äthyl-2-äthylmercapto-4-benzal-imidazolon-(5) beim Behandeln mit Salzsäure (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **34**, 1053). Aus 5-Benzal-hydantoin durch Einw. von Äthylbromid in alkal. Lösung (J., N.). — Prismen (aus Alkohol). F: 160°. Löslich in verd. Alkalilaugen.

3-Methyl-1-äthyl-2.5-dioxo-4-benzal-imidazolidin, 1-Methyl-3-äthyl-5-benzal-hydantoin $C_{13}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot N(CH_3) \\ OC\cdot N(C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 3-Äthyl-5-benzal-hydantoin durch Einw. von Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **34**, 1053). — Gelbe Flocken. F: 94°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich nicht in Alkalilaugen.

1.3-Diäthyl-2.5-dioxo-4-benzal-imidazolidin, 1.3-Diäthyl-5-benzal-hydantoin $C_{14}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot N(C_2H_5) \\ OC\cdot N(C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 3-Äthyl-5-benzal-hydantoin und Äthylbromid (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **34**, 1054). — F: 91—92°.

1-Phenyl-2.5-dioxo-4-benzal-imidazolidin, 3-Phenyl-5-benzal-hydantoin $C_{16}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-methylmercapto-4-benzal-imidazolon-(5), 1-Phenyl-2-äthylmercapto-4-benzal-imidazolon-(5) oder 1-Phenyl-2-benzylmercapto-4-benzal-imidazolon-(5) beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 451). — Gelbliche Prismen oder Blöcke (aus Alkohol). F: 243° (WH., BR.). — Gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge inakt. α-[ω-Phenylureido]-β-phenyl-propionsäure (JOHNSON, BR., *Am. Soc.* **33**, 1536).

3-Phenyl-2.5-dioxo-4-benzal-imidazolidin, 1-Phenyl-5-benzal-hydantoin $C_{16}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot N(C_6H_5) \\ OC\text{——}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-äthylmercapto-5-benzal-imidazolon-(4) beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 456). — Hellgelbe Platten (aus Alkohol). F: 223—224°.

1.3-Diphenyl-2.5-dioxo-4-benzal-imidazolidin, 1.3-Diphenyl-5-benzal-hydantoin $C_{22}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot N(C_6H_5) \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!CO$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form aus 1.3-Diphenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin beim Erhitzen mit wäßr. Chloressigsäure und nachfolgenden Kochen mit starker Salzsäure oder aus 1.3-Diphenyl-hydantoin und Benzaldehyd beim Erhitzen mit Natrium- oder Kaliumacetat, Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 150° (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **37**, 175, 176). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 192°. — Liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoff in Eisessig in Gegenwart von etwas rotem Phosphor 1.3-Diphenyl-5-benzyl-hydantoin.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Prismen (aus Eisessig). F: 150—152° (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **37**, 176). In Eisessig leichter löslich als die höherschmelzende Form. — Liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoff in Eisessig in Gegenwart von etwas rotem Phosphor 1.3-Diphenyl-5-benzyl-hydantoin.

1-o-Tolyl-2.5-dioxo-4-benzal-imidazolidin, 3-o-Tolyl-5-benzal-hydantoin $C_{17}H_{14}O_2N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C\text{———}NH \\ \quad\quad\quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus 3-o-Tolyl-hydantoin und Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat und Eisessig (JOHNSON, PFAU, HODGE, *Am. Soc.* **34**, 1047). Beim Kochen von 3-o-Tolyl-5-benzal-2-thio-hydantoin mit Chloressigsäure in Wasser (J., PF., H.). — Prismen (aus Alkohol). F: 193—194°.

1-p-Tolyl-2.5-dioxo-4-benzal-imidazolidin, 3-p-Tolyl-5-benzal-hydantoin $C_{17}H_{14}O_2N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C\text{———}NH \\ \quad\quad\quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-hydantoin mit Benzaldehyd in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (JOHNSON, PFAU, HODGE, *Am. Soc.* **34**, 1046). Beim Kochen von 3-p-Tolyl-5-benzal-2-thio-hydantoin mit einer wäßr. Lösung von Chloressigsäure (J., PF., *Am. Soc.* **34**, 1045). — Platten (aus Alkohol). F: 259°.

3-Acetyl-2.5-dioxo-4-benzal-imidazolidin, 1-Acetyl-5-benzal-hydantoin $C_{12}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ \quad\quad\quad OC\text{———}NH \end{array}\!\!>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Benzal-hydantoin mit Essigsäureanhydrid auf 155—165° (JOHNSON, BATES, *Am. Soc.* **38**, 1092). — Tafeln (aus Eisessig). F: 223° (Zers.).

[2.5-Dioxo-4-benzal-imidazolidyl-(1)]-essigsäure, 5-Benzal-hydantoin-essigsäure-(3) $C_{12}H_{10}O_4N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C\text{———}NH \\ \quad\quad\quad OC\cdot N(CH_2\cdot CO_2H) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus dem bei 174° schmelzenden Äthylester (s. u.) beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure oder beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 100° (JOHNSON, BATES, *Am. Soc.* **38**, 1093). — Prismen (aus Alkohol). F: 258°. Unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Zinn und 20%iger Salzsäure 5-Benzyl-hydantoin-essigsäure-(3).

5-Benzal-hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{14}O_4N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C\text{————}NH \\ \quad\quad\quad OC\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 5-Benzal-hydantoins beim Erhitzen mit Chloressigsäure-äthylester und Kaliumjodid in Alkohol auf dem Wasserbad, neben geringen Mengen einer bei 158° schmelzenden, in Alkohol leicht löslichen Form, die jedoch von HAHN, EVANS (*Am. Soc.* **50** [1928], 811) nicht wieder aufgefunden werden konnte (JOHNSON, BATES, *Am. Soc.* **38**, 1092). — Prismen (aus Alkohol). F: 174°.

2.5-Dioxo-4-[α-chlor-benzal]-imidazolidin, 5-[α-Chlor-benzal]-hydantoin $C_{10}H_7O_2N_2Cl = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CCl:C\cdot NH \\ \quad\quad\quad OC\cdot NH \end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus 5-Benzal-hydantoin in Eisessig beim Einleiten von 1 Mol Chlor (WHEELER, HOFFMAN, JOHNSON, *J. biol. Chem.* **10**, 156). — Tafeln (aus Alkohol). F: 273°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Eisessig.

2.5-Dioxo-4-[α-brom-benzal]-imidazolidin, 5-[α-Brom-benzal]-hydantoin $C_{10}H_7O_2N_2Br = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CBr:C\cdot NH \\ \quad\quad\quad OC\cdot NH \end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus 5-Benzal-hydantoin beim Behandeln mit Brom in Eisessig (WHEELER, HOFFMAN, JOHNSON, *J. biol. Chem.* **10**, 154). — Tafeln (aus Alkohol). F: 240°. Mäßig löslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig. Löst sich leicht in Alkalilaugen. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig auf dem Wasserbad 5-Benzyl-hydantoin. Gibt beim Kochen mit wäßr. Kaliumhydrosulfid-Lösung 5-Thiobenzoyl-hydantoin (S. 423).

2.5-Dioxo-4-[4-nitro-benzal]-imidazolidin, 5-[4-Nitro-benzal]-hydantoin $C_{10}H_7O_4N_3 = \begin{array}{l} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot NH \\ \quad\quad\quad\quad OC\cdot NH \end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus Hydantoin und 4-Nitro-benzaldehyd durch Kochen in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 381). — Citronengelbe Prismen (aus Wasser). F: 254° (Zers.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Kalilauge mit blutroter Farbe.

1-Phenyl-2.5-dioxo-4-[4-nitro-benzal]-imidazolidin, 3-Phenyl-5-[4-nitro-benzal]-hydantoin $C_{16}H_{11}O_4N_3 = \begin{array}{l} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}NH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC\cdot N(C_6H_5) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-äthylmercapto-4-[4-nitro-benzal]-imidazolon-(5) beim Behandeln mit Salzsäure (JOHNSON, BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **12**, 184). — Nadeln (aus Eisessig). F: 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene Lösung.

5-Oxo-2-thion-4-benzal-imidazolidin, 5-Benzal-2-thio-hydantoin $C_{10}H_8ON_2S = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C\cdot NH \\ \quad\quad\quad\; OC\cdot NH \end{array}\!\!>CS$ *(S. 400)*. *B.* Aus dem Natriumsalz der N-Benzoyl-C-benzal-thiohydantoinsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 620) beim Behandeln mit verd. Salzsäure (JOHNSON, O'BRIEN, *J. biol. Chem.* **12**, 210). Aus 2-Thio-hydantoin und Benzaldehyd in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 471). Aus 2-Thio-hydantoin und Benzaldiacetat oder Benzal-phenylhydrazin durch Kochen in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (NICOLET, *Am. Soc.* **37**, 2755). Beim Erhitzen von 3-Benzoyl-2-thio-hydantoin mit Benzaldehyd in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (J., N., *Am. Soc.* **33**, 1978). Aus 3-Benzoyl-5-benzal-2-thio-hydantoin beim Lösen in kalter Kalilauge (WH., N., J.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 258° (geringe Zers.) (WH., N., J.). — Wird durch Natriumamalgam zu 5-Benzyl-2-thio-hydantoin reduziert (J., O'BR.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure dl-Phenylalanin (J., O'BR.; vgl. indessen HAMLIN, *Am. Soc.* **35**, 1899 Anm. 2). Bleibt beim Erhitzen mit 12%iger Kalilauge auf 100° unverändert (WH., N., J.). Gibt beim Behandeln mit wäßr. Chloressigsäure 5-Benzal-hydantoin (J., O'BR.).

1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-benzal-imidazolidin, 3-Phenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin $C_{16}H_{12}ON_2S = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}NH \\ \quad\quad\quad\; OC\cdot N(C_6H_5) \end{array}\!\!>CS$. *B.* Aus 3-Phenyl-2-thio-hydantoin und Benzaldehyd beim Kochen in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 448). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 204° (WH., BR.). Unlöslich in Wasser, löslich in ca. 60 Tln. siedendem Alkohol (WH., BR.). Löst sich leicht in Alkalilaugen mit orangegelber Farbe (WH., BR.). — Verändert sich nicht beim Kochen mit verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung (JOHNSON, BRAUTLECHT, *Am. Soc.* **33**, 1534). Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge 3-Phenyl-5-benzyl-2-thio-hydantoin (J., BR.). Liefert beim Behandeln mit Chlor in kaltem Eisessig 3-Phenyl-5-[α-chlor-benzal]-2-thio-hydantoin; reagiert analog mit Brom (J., BR.). Gibt beim Kochen mit verd. Kalilauge und nachfolgenden Behandeln mit verd. Salzsäure einen lachsroten, bei 186—188° schmelzenden Niederschlag, wahrscheinlich ω-Phenyl-C-benzal-thiohydantoinsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$, der beim Umlösen aus Alkohol wieder in das Ausgangsprodukt übergeht (WH., BR.). Liefert bei Einw. von Methyljodid in Natriummethylat-Lösung 1-Phenyl-2-methylmercapto-4-benzal-imidazolon-(5) (WH., BR.).

3-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-benzal-imidazolidin, 1-Phenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin $C_{16}H_{12}ON_2S = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C\cdot N(C_6H_5) \\ \quad\quad\quad\; OC\text{——}NH \end{array}\!\!>CS$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-thio-hydantoin und Benzaldehyd beim Kochen in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 455). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 207—208°.

1.3-Diphenyl-5-oxo-2-thion-4-benzal-imidazolidin, 1.3-Diphenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin $C_{22}H_{16}ON_2S = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C\cdot N(C_6H_5) \\ \quad\quad\quad\; OC\cdot N(C_6H_5) \end{array}\!\!>CS$. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-2-thio-hydantoin und Benzaldehyd beim Erhitzen in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 457; JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **37**, 174). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 193—194° (WH., BR.), 197° (J., H.). Löst sich nicht in kalten Alkalilaugen (WH., BR.). — Liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig in Gegenwart von Phosphor 1.3-Diphenyl-5-benzyl-2-thio-hydantoin (J., H.). Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Chloressigsäure und nachfolgenden Kochen mit starker Salzsäure die beiden Formen des 1.3-Diphenyl-5-benzal-hydantoins (S. 353) (J., H.).

1-o-Tolyl-5-oxo-2-thion-4-benzal-imidazolidin, 3-o-Tolyl-5-benzal-2-thio-hydantoin $C_{17}H_{14}ON_2S = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C\text{———}NH \\ \quad\quad\quad\; OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{array}\!\!>CS$. *B.* Aus 3-o-Tolyl-2-thio-hydantoin und Benzaldehyd in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (JOHNSON, PFAU, HODGE, *Am. Soc.* **34**, 1047). — Prismen (aus Alkohol). F: 165°. — Gibt beim Kochen mit wäßr. Chloressigsäure 3-o-Tolyl-5-benzal-hydantoin.

1-p-Tolyl-5-oxo-2-thion-4-benzal-imidazolidin, 3-p-Tolyl-5-benzal-2-thio-hydantoin $C_{17}H_{14}ON_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{———}NH \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{matrix} \!\!>\! CS$. *B.* Beim Kochen von 3-p-Tolyl-2-thio-hydantoin mit Benzaldehyd in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (Johnson, Pfau, Hodge, *Am. Soc.* **34**, 1045). — Tafeln (aus Alkohol). F: 188°. — Gibt beim Kochen mit wäßr. Chloressigsäure 3-p-Tolyl-5-benzal-hydantoin.

1-Acetyl-5-oxo-2-thion-4-benzal-imidazolidin, 3-Acetyl-5-benzal-2-thio-hydantoin $C_{12}H_{10}O_2N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{———}NH \\ OC\cdot N(CO\cdot CH_3) \end{matrix} \!\!>\! CS$. *B.* Aus ω-Acetyl-thiohydantoinsäure beim Erwärmen mit Benzaldehyd in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Wheeler, Nicolet, Johnson, *Am.* **46**, 472). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 231°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser.

1-Benzoyl-5-oxo-2-thion-4-benzal-imidazolidin, 3-Benzoyl-5-benzal-2-thio-hydantoin $C_{17}H_{12}O_2N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{———}NH \\ OC\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \end{matrix} \!\!>\! CS$. *B.* Aus ω-Benzoyl-thiohydantoinsäure und Benzaldehyd beim Kochen mit Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Wheeler, Nicolet, Johnson, *Am.* **46**, 469). — Tafeln (aus Alkohol). F: 181°. Zersetzt sich beim Erhitzen über 260°. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in siedendem Alkohol. — Gibt beim Lösen in kalter 10%iger Kalilauge 5-Benzal-2-thio-hydantoin.

3-Benzoyl-5-oxo-2-thion-4-benzal-imidazolidin, 1-Benzoyl-5-benzal-2-thio-hydantoin $C_{17}H_{12}O_2N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \\ OC\text{———}NH \end{matrix} \!\!>\! CS$. *B.* Aus 1-Benzoyl-2-thio-hydantoin und Benzaldehyd beim Kochen in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (Johnson, O'Brien, *J. biol. Chem.* **12**, 210). — Gelbe Substanz. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert beim Lösen in warmer verdünnter Natronlauge das Natriumsalz der N-Benzoyl-C-benzal-thiohydantoinsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 620.)

1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-[α-chlor-benzal]-imidazolidin, 3-Phenyl-5-[α-chlor-benzal]-2-thio-hydantoin $C_{16}H_{11}ON_2ClS = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CCl:C\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix} \!\!>\! CS$. *B.* Aus 3-Phenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin in Eisessig beim Einleiten von Chlor in der Kälte (Johnson, Brautlecht, *Am. Soc.* **33**, 1534). — Prismen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 236—237°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-[α-brom-benzal]-imidazolidin, 3-Phenyl-5-[α-brom-benzal]-2-thio-hydantoin $C_{16}H_{11}ON_2BrS = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CBr:C\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix} \!\!>\! CS$. *B.* Aus 3-Phenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin beim Behandeln mit Brom in Eisessig (Johnson, Brautlecht, *Am. Soc.* **33**, 1534). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 211° (Zers.). Löslich in siedendem Eisessig, Alkohol und Aceton.

1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-[4-nitro-benzal]-imidazolidin, 3-Phenyl-5-[4-nitro-benzal]-2-thio-hydantoin $C_{16}H_{11}O_3N_3S = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix} \!\!>\! CS$. *B.* Aus 3-Phenyl-2-thio-hydantoin und 4-Nitro-benzaldehyd in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (Wheeler, Brautlecht, *Am.* **45**, 453; Johnson, Br., *J. biol. Chem.* **12**, 183). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 278—279°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Natriumsalz. Sehr schwer löslich in Wasser.

3-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-[4-nitro-benzal]-imidazolidin, 1-Phenyl-5-[4-nitro-benzal]-2-thio-hydantoin $C_{16}H_{11}O_3N_3S = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot N(C_6H_5) \\ OC\text{——}NH \end{matrix} \!\!>\! CS$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-thio-hydantoin und 4-Nitro-benzaldehyd beim Kochen in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (Wheeler, Brautlecht, *Am.* **45**, 456). — Orangerote Prismen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 236—237°.

6. ***Diazo-benzoylaceton*** $C_{10}H_8O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO \\ CH_3\cdot CO \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} N \\ \parallel \\ N \end{matrix}$. Ist im Ergw. (Bd. VII/VIII, S. 474) nach der Formel $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N:N)\cdot CO\cdot CH_3$ eingeordnet.

7. *α.β-Dioxo-α.β-di-α-pyrryl-äthan, Di-α-pyrryl-diketon, Di-α-pyrroyl* $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (ODDO, G. 41 I, 250). — B. Durch Einw. von Oxalylchlorid auf Pyrrol in Äther oder Ligroin (GIUA, G. 47 I, 53 Anm.) oder auf Pyrrylmagnesiumjodid in Äther (O.). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol oder Wasser). F: 199,5—200° (O.), 200° (G.). Schwer löslich in kaltem Eisessig (O.), löslich in Alkohol (G.). Löslich in Essigsäure und Salzsäure mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe (G.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung α-Pyrroylameisensäure (O., G. 41 I, 254). Ist gegen Einw. von Alkali sehr beständig (O.; O., DAINOTTI, G. 42 I, 726). Gibt beim Erwärmen mit o-Phenylendiaminhydrochlorid in essigsaurer Lösung 2.3-Di-α-pyrryl-chinoxalin (Syst. No. 4028) (O.). — $Ag_2C_{10}H_6O_2N_2$. Gelber Niederschlag (O.).

HC——CH HC——CH
HC<NH>C-CO·CO-C<NH>CH

Monoxim $C_{10}H_9O_2N_3 = NC_4H_4·C(:N·OH)·CO·C_4H_4N$. B. Durch 12-stündiges Kochen von Di-α-pyrroyl mit 1,5 Mol Hydroxylamin in alkoh. Lösung (ODDO, DAINOTTI, G. 42 I, 725). — Blaßgelbe Kryställchen (aus Benzin). F: 147°. Leicht löslich in Äther und Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Ligroin und Petroläther. — Beim Kochen mit rauchender Salzsäure wird Di-α-pyrroyl regeneriert.

Bis-phenylhydrazon $C_{22}H_{20}N_6 = [NC_4H_4·C(:N·NH·C_6H_5)-]_2$. B. Aus Di-α-pyrroyl und 3 Mol Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (ODDO, G. 41 I, 252). — Gelbrote Krystalle (aus Wasser und Alkohol), Nadeln (aus Petroläther). F: 146°. Löslich in Alkohol, schwerer löslich in Benzol und Petroläther. — Beim Erhitzen mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung und darauffolgenden Ausäthern erhält man eine rotbraune Lösung.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2N_2$.

1. *2.4-Dioxo-5-benzyl-tetrahydropyrimidin* bezw. *2.4-Dioxy-5-benzyl-pyrimidin* $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5·CH_2·C{<}\begin{smallmatrix}CO·NH\\CH·NH\end{smallmatrix}{>}CO$ bezw. $C_6H_5·CH_2·C{<}\begin{smallmatrix}C(OH):N\\CH——N\end{smallmatrix}{>}C·OH$, *5-Benzyl-uracil*. B. Aus 5-Benzyl-barbitursäure beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 150—160° (KAST, B. 45, 3128). Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 6-Chlor-2.4-dimethoxy-5-benzyl-pyrimidin (S. 149) mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure auf 60—70° und Abdampfen des erhaltenen gelben Öls mit konz. Salzsäure (K.). — Prismen (aus Alkohol). F: 285—286°. Löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther und heißem Benzol, unlöslich in Wasser.

2.4-Diimino-5-benzyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2.4-Diamino-5-benzyl-pyrimidin** $C_{11}H_{12}N_4 = C_6H_5·CH_2·C{<}\begin{smallmatrix}C(:NH)·NH\\CH——NH\end{smallmatrix}{>}C:NH$ bezw. $C_6H_5·CH_2·C{<}\begin{smallmatrix}C(NH_2):N\\CH——N\end{smallmatrix}{>}C·NH_2$. B. In geringer Menge aus 6-Chlor-2.4-diimino-5-benzyl-tetrahydropyrimidin bezw. 6-Jod-2.4-diimino-5-benzyl-tetrahydropyrimidin in alkoh. Lösung durch Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure bei 60—70° bezw. mit Zinkstaub und Wasser in der Siedehitze (KAST, B. 45, 3134, 3135). — Nädelchen (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 145—146°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und heißem Wasser, ziemlich leicht in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch.

6-Chlor-2.4-diimino-5-benzyl-tetrahydropyrimidin bezw. **6-Chlor-2.4-diamino-5-benzyl-pyrimidin** $C_{11}H_{11}N_4Cl = C_6H_5·CH_2·C{<}\begin{smallmatrix}C(:NH)·NH\\CCl——NH\end{smallmatrix}{>}C:NH$ bezw. $C_6H_5·CH_2·C{<}\begin{smallmatrix}C(NH_2):N\\CCl——N\end{smallmatrix}{>}C·NH_2$. B. Aus 2.4.6-Trichlor-5-benzyl-pyrimidin oder 4.6-Dichlor-5-benzyl-pyrimidon-(2)-imid und alkoh. Ammoniak im Rohr bei 150—160° (KAST, B. 45, 3133). — Nadeln. F: 163°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Essigester, schwer in heißem Wasser, Ligroin und Petroläther; löslich in Säuren.

6-Jod-2.4-diimino-5-benzyl-tetrahydropyrimidin bezw. **6-Jod-2.4-diamino-5-benzyl-pyrimidin** $C_{11}H_{11}N_4I = C_6H_5·CH_2·C{<}\begin{smallmatrix}C(:NH)·NH\\CI——NH\end{smallmatrix}{>}C:NH$ bezw. $C_6H_5·CH_2·C{<}\begin{smallmatrix}C(NH_2):N\\CI——N\end{smallmatrix}{>}C·NH_2$. B. Das Hydrojodid entsteht aus der vorangehenden Verbindung beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (KAST, B. 45, 3134). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 191—192° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin und Petroläther. — $C_{11}H_{11}N_4I + HI$. Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 246—250° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich an der Luft langsam unter Bräunung.

2. ***5-Oxo-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolin, 3-Methyl-4-benzoyl-pyrazolon-(5)*** $C_{11}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot N$.

Hydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolon-(5)-imids bezw. des 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-benzoyl-pyrazols $C_{17}H_{17}N_5$ = $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $HN:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolon-(5)-imid und Hydrazinhydrat-Lösung im Rohr bei 140—150° (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 753). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 276—277°. Löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-selenopyrazolon-(5) $C_{17}H_{14}ON_2Se$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $SeC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol und Kaliumhydroselenid in alkoh. Lösung (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 24). — Existiert in 2 Modifikationen: rote Nadeln vom Schmelzpunkt 96° und gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 116°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Ligroin und Eisessig, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Natronlauge, Soda-Lösung und Ammoniak, unlöslich in verd. Säuren. Aus der Lösung in Natronlauge fällt auf Zusatz von Salzsäure immer die rote Modifikation aus. — Die alkoholische oder ätherische Lösung bezw. die sodaalkalische Lösung liefert an der Luft bezw. bei der Oxydation mit Jod in Chloroform Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselenid. — $Hg(C_{17}H_{13}ON_2Se)_2$. Krystalle (aus Toluol). F: 195°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — $ClHg\cdot C_{17}H_{13}ON_2Se$. Krystalle. F: 220°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser und Äther.

3. ***4(bezw. 5)-Oxo-2-phenacyl-Δ²-imidazolin, 2-Phenacyl-imidazolon-(4 bezw. 5)*** $C_{11}H_{10}O_2N_2$ = OC—N / $H_2C\cdot NH$ $>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $OC\cdot NH$ / H_2C—N $>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

1-Methyl-5-oxo-2-phenacyl-Δ²-imidazolin, 1-Methyl-2-phenacyl-imidazolon-(5) $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $OC\cdot N(CH_3)$ / H_2C——N $>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Phenyl-isoxazols (Syst. No. 4196) und aminoessigsaurem Natrium in wäßr. Lösung unter Eiskühlung (KNUST, MUMM, *B.* **50**, 568). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Besitzt saure Eigenschaften.

4. ***4-Oxo-2-acetonyl-3.4-dihydro-chinazolin, 2-Acetonyl-chinazolon-(4)*** $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

[Formel: $C_6H_4<^{CO\cdot N\cdot R}_{N=C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3}$]

3-Methyl-2-acetonyl-chinazolon-(4) $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Aus der Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Methyl-isoxazols (Syst. No. 4192) durch Einw. von anthranilsaurem Natrium in wäßr. Lösung (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3154). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 198°. Löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther; löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in verd. Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 2.3-Dimethyl-chinazolon-(4).

5. ***α.γ-Dioxo-α.γ-di-α-pyrryl-propan, Di-α-pyrroyl-methan*** $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt. — *B.* Bei der Einw. von Malonylchlorid auf 2 Mol Pyrrylmagnesiumjodid in äther. Lösung unter Kühlung (ODDO, DAINOTTI, *G.* **42** I, 719). — Citronengelbe Krystalle (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol, Eisessig und warmem Wasser, schwer löslich in Ligroin, sehr schwer in Petroläther; leicht löslich in Alkalilaugen, etwas schwerer in Alkalicarbonat-Lösungen. — Liefert bei 20-stündigem Kochen mit 1,5 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Soda 3.5-Di-α-pyrryl-isoxazol (Syst. No. 4671). Liefert beim Erwärmen mit 1,5 Mol Phenylhydrazinacetat in alkoh. Lösung 1-Phenyl-3.5-di-α-pyrryl-pyrazol (Syst. No. 4024). Beim Kochen mit 40%iger Kalilauge erhält man Methyl-α-pyrryl-keton und Pyrrol-α-carbonsäure. Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine tiefgrüne Färbung; beim Ausschütteln der Lösung mit

[Formel: HC——CH / $HC\diagdown_{NH}\diagup C$—$CO\cdot CH_2\cdot CO$—$C\diagdown_{NH}\diagup CH$ / HC——CH]

Chloroform färbt sich dieses rot. — $Cu(C_{11}H_9O_2N_2)_2$. Schwer löslich in Chloroform, sehr schwer in absol. Alkohol und in Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich in warmem Wasser unter teilweiser Zersetzung. — $Ag_2C_{11}H_8O_2N_2$. Citronengelber Niederschlag, der nach einiger Zeit ziegelrot wird. Löslich in überschüssigem Ammoniak.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2N_2$.

1. ***2.5-Dioxo-4-[γ-phenyl-propenyl]-imidazolidin, Lactam der α-Ureido-δ-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure, 5-[γ-Phenyl-propenyl]-hydantoin*** $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO. *B.* Aus α-Ureido-δ-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure beim Kochen mit 25%iger Salzsäure (JOHNSON, WRENSHALL, *Am. Soc.* **37**, 2139). Beim Erhitzen von 5-[γ-Phenyl-propenyl]-2-thio-hydantoin mit wäßr. Chloressigsäure-Lösung auf 140° (J., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161°.

5-Oxo-2-thion-4-[γ-phenyl-α-propenyl]-imidazolidin, 5-[γ-Phenyl-α-propenyl]-2-thio-hydantoin $C_{12}H_{12}ON_2S$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CS. *B.* Beim mehrfachen Abdampfen von α-Thioureido-δ-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (JOHNSON, WRENSHALL, *Am. Soc.* **37**, 2141). Aus 1-Acetyl-5-[γ-phenyl-propenyl]-2-thiohydantoin durch mehrfaches Abdampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (J., W., *Am. Soc.* **37**, 2140). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 126—127°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Chloressigsäure 5-[γ-Phenyl-propenyl]-hydantoin.

3-Acetyl-5-oxo-2-thion-4-[γ-phenyl-α-propenyl]-imidazolidin, 1-Acetyl-5-[γ-phenyl-α-propenyl]-2-thio-hydantoin $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3)$ / OC——NH >CS. *B.* Aus α-Amino-δ-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure beim Erwärmen mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf 100° (JOHNSON, WRENSHALL, *Am. Soc.* **37**, 2139). — Orangefarbene Tafeln (aus 80%igem Alkohol). F: 97—98°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

2. ***α.δ-Dioxo-α.δ-di-α-pyrryl-butan, α.β-Di-α-pyrroyl-äthan*** $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt. — *B.* Bei der Einw. von Succinylchlorid auf Pyrrylmagnesiumjodid in äther. Lösung unter Kühlung (ODDO, DAINOTTI, *G.* **42** I, 723). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol). F: 234—235° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; in der Wärme löslich in Alkalilaugen. — Wird bei 10-stdg. Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 140—150° zersetzt.

HC——CH HC——CH
HC·NH·C·CO·CH₂·CH₂·CO·C·NH·CH

Dioxim $C_{12}H_{14}O_2N_4$ = $[NC_4H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von α.β-Di-α-pyrroyl-äthan mit überschüssigem Hydroxylamin in verd. Alkohol (ODDO, DAINOTTI, *G.* **42** I, 725). — Mikrokrystallines Pulver (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 175°. Leicht löslich in warmem Wasser, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Petroläther.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{22}O_2N_2$.

1. ***Bis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-methan, 3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-diacetyl-pyrromethan-(2.2')***[1] $C_{17}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Formaldehyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von sehr wenig Salzsäure (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **20** II, 315; *G.* **42** I, 19). — Gelbliches Pulver. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen, ohne zu schmelzen, schmilzt beim Einbringen in ein auf 260° erhitztes Bad bei 268° zu einem braunen Öl (C.). Ziemlich leicht löslich in warmem Eisessig mit grüner Farbe (C.; H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **83**, 61), unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton (C.). — Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig: F., B.; F., *B.* **47**, 3275. Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf ca. 230° 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (F., B.). — Liefert ein gelbliches Hydrochlorid (F.).

$CH_3\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$ $CH_3\cdot C$——$C\cdot CO\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C$——$CH_2$——$C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 41.

2. ***Bis-[2.4-dimethyl-5-acetyl-pyrryl-(3)]-methan, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-5.5'-diacetyl-pyrromethan-(3.3')*** [1]) $C_{17}H_{22}O_2N_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol mit Formaldehyd in verd. Alkohol bei Gegenwart einer Spur konz. Salzsäure (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **20** II, 315; *G.* **42** I, 17). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 272° (C.). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (C.). — Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig auf dem Wasserbad entstehen Bis-[2.4-dimethyl-pyrryl-(3)]-methan und wenig 2.4-Dimethyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **83**, 58). Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 230—235° 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (F., B.).

```
      CH3·C————C——CH2——C————C·CH3
CH3·CO·C⟍NH⟋C·CH3   CH3·C⟍NH⟋C·CO·CH3
```

6. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{24}O_2N_2$.

1. ***α.α-Bis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-äthan, 3.5.3'.5'.ms-Pentamethyl-4.4'-diacetyl-pyrromethan-(2.2')*** [1]) $C_{18}H_{24}O_2N_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol beim Kochen mit Acetaldehyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von wenig konz. Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **87**, 262) oder beim Erwärmen mit Paraldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **20** II, 316; *G.* **42** I, 20). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 253—254° (C.), 251—252° (F., B.). Leicht löslich in warmem Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Aceton und Essigester (F., B.). Die Lösung in Eisessig wird beim Kochen amethystfarben (F., B.). — Bei der Destillation unter vermindertem Druck entstehen 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol und 2.3.4-Trimethyl-5-acetyl-pyrrol (C., *R. A. L.* [5] **21** I, 412). Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig 2.4-Dimethyl-pyrrol und 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol (F., B.). — Die Lösung in kaltem Eisessig gibt auf Zusatz von wenig Natriumnitrit eine nach einiger Zeit verschwindende, rote Färbung (F., B.).

```
CH3·CO·C————C·CH3   CH3·C————C·CO·CH3
   CH3·C⟍NH⟋C—CH(CH3)—C⟍NH⟋C·CH3
```

2. ***α.α-Bis-[2.4-dimethyl-5-acetyl-pyrryl-(3)]-äthan, 2.4.2'.4'.ms-Pentamethyl-5.5'-diacetyl-pyrromethan-(3.3')*** [1]) $C_{18}H_{24}O_2N_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol beim Kochen mit Acetaldehyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von wenig konz. Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **83**, 63) oder beim Erwärmen mit Paraldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **20** II, 316; *G.* **42** I, 18). — Krystalle (aus Alkohol). F: 253° (C.). — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig entsteht 2.4-Dimethyl-pyrrol (F., B.). Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (F., B.).

```
      CH3·C————C—CH(CH3)—C————C·CH3
CH3·CO·C⟍NH⟋C·CH3   CH3·C⟍NH⟋C·CO·CH3
```

7. α.α-Bis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-propan, 3.5.3'.5'-Tetramethyl-ms-äthyl-4.4'-diacetyl-pyrromethan-(2.2') [1]) $C_{19}H_{26}O_2N_2$,

s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Propionaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** I, 603). — Blättchen (aus Alkohol). F: 216—217°. Wird an der Luft hellrot.

```
CH3·CO·C————C·CH3   CH3·C————C·CO·CH3
   CH3·C⟍NH⟋C—CH(C2H5)—C⟍NH⟋C·CH3
```

6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

1. **Cyclisches Dilactam der Pyrrol-α-carbonsäure, Pyrokoll** $C_{10}H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 403*). *B.* Zur Bildung durch trockne Destillation von Gelatine vgl. a. HALE, HOYT, *Am. Soc.* **38**, 1068. — Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei 4—10° entsteht als Hauptprodukt β.β-Dinitro-pyrokoll, bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,6—1,7) bei —10° bis —4° erhält man ein Gemisch von α'.α'-Dinitro-pyrokoll und geringen Mengen β'.β'-Dinitro-pyrokoll (H., H., *Am. Soc.* **38**, 1067, 1069, 1070; s. a. H., H., *Am. Soc.* **37**, 2548).

```
   ⟋CH—N⟋CO⟍C═CH⟍
HC⟨              ⟩CH
   ⟍CH═C⟍CO⟋N—CH⟋
```

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 41.

Cyclisches Dilactam der 3-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2), „β.β-Dinitro-pyrokoll" $C_{10}H_4O_6N_4$ = $HC\langle{}^{CH\text{———}N\cdot CO\cdot C=C(NO_2)}_{C(NO_2)=C\cdot CO\cdot N\text{———}CH}\rangle CH$ (*S. 404*). *B.* Aus 3-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid (HALE, HOYT, *Am. Soc.* **38**, 1069). Zur Bildung durch Nitrierung von Pyrokoll vgl. den vorangehenden Artikel. — Gelbe Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 220—225°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Essigester, schwer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Chloroform.

Cyclisches Dilactam der 4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2), „β'.β'-Dinitro-pyrokoll" $C_{10}H_4O_6N_4$ = $O_2N\cdot C\langle{}^{CH-N\cdot CO\cdot C=CH}_{CH=C\cdot CO\cdot N-CH}\rangle C\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid (HALE, HOYT, *Am. Soc.* **38**, 1071). Zur Bildung durch Nitrierung von Pyrokoll vgl. dieses. — Gelbe Prismen. Zersetzt sich bei 315—320°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Eisessig, Alkohol, Benzol und Essigester, fast unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Chloroform. — Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge 4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2).

Cyclisches Dilactam der 5-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2), „α'.α'-Dinitro-pyrokoll" $C_{10}H_4O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid (HALE, HOYT, *Am. Soc.* **38**, 1070). Zur Bildung durch Nitrierung von Pyrokoll vgl. dieses. — Gelbe Prismen. Zersetzt sich bei 240—245°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol, Benzol und Essigester, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Chloroform. — Beim Erwärmen mit Alkalilauge entsteht 5-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2).

$HC\langle{}^{C(NO_2)-N\cdot CO\cdot C\text{====}CH}_{CH\text{====}C\cdot CO\cdot N-C(NO_2)}\rangle CH$

2. Lactam des 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-methyl-pyrazolons-(3), 1(CO).2-Benzoylen-3-methyl-pyrazolon-(5)

$C_{11}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-3-chlor-5-methyl-pyrazol beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 180—190° (MICHAELIS, *A.* **373**, 204). — Gelbe Blättchen (aus 60%iger Essigsäure). F: 265°. Leicht löslich in warmer Essigsäure mit blaugrüner und in siedendem Alkohol oder siedendem Chloroform mit blauer Fluorescenz, fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig 4-Brom-1(CO).2-benzoylen-3-methyl-pyrazolon-(5). Beim Behandeln mit Natronlauge entsteht 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3). Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 210° das Amid des 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-methyl-pyrazolons-(3); reagiert analog mit Anilin, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin.

$C_6H_4\langle{}^{\text{———}N\text{———}C\cdot CH_3}_{CO\cdot N\cdot CO\cdot CH}$

4-Brom-1(CO).2-benzoylen-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1(CO).2-Benzoylen-3-methyl-pyrazolon-(5) und überschüssigem Brom in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **373**, 206). — Nadeln (aus Alkohol). F: 233°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol mit blauer Fluorescenz.

$C_6H_4\langle{}^{\text{———}N\text{———}C\cdot CH_3}_{CO\cdot N\cdot CO\cdot CBr}$

3. 2.5-Dioxo-4-cinnamal-imidazolidin, 5-Cinnamal-hydantoin

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C\cdot NH\\ OC\cdot NH\end{matrix}\rangle CO$. *B.* Aus Hydantoin und Zimtaldehyd bei 6-stdg. Erhitzen mit Eisessig auf 130—140° in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (JOHNSON, WRENSHALL, *Am. Soc.* **37**, 2138). Beim Erhitzen von 5-Cinnamal-2-thiohydantoin mit wäßr. Chloressigsäure im Rohr (J., W.). — Gelbe Prismen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 272—273° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Kalilauge bei 50—65° entsteht α-Ureido-δ-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 622). Gibt bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig bei 50—60° 5-[α-Brom-γ-phenyl-allyliden]-hydantoin.

3-Acetyl-2.5-dioxo-4-cinnamal-imidazolidin, 1-Acetyl-5-cinnamal-hydantoin $C_{14}H_{12}O_3N_2$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C\cdot N(CO\cdot CH_3)\\ OC\text{————}NH\end{matrix}\rangle CO$. *B.* Aus 1-Acetyl-hydantoin und Zimtaldehyd beim Erhitzen in Eisessig + Acetanhydrid bei 130—135° in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (JOHNSON, WRENSHALL, *Am. Soc.* **37**, 2143). Durch Einw. von Acetanhydrid auf 5-Cinnamal-hydantoin bei 140—150° (J., W.). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 241—242°. Schwer löslich in Eisessig. — Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht 5-Cinnamal-hydantoin.

2.5-Dioxo-4-[α-brom-γ-phenyl-allyliden]-imidazolidin, 5-[α-Brom-γ-phenyl-allyliden]-hydantoin $C_{12}H_9O_2N_2Br = \frac{C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CBr:C\cdot NH}{OC\cdot NH}>CO$. *B.* Aus 5-Cinnamal-hydantoin durch Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig bei 50—60° (JOHNSON, WRENSHALL, *Am. Soc.* **37**, 2142). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 290—295° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

2.5-Dioxo-4-[β-brom-γ-phenyl-allyliden]-imidazolidin, 5-[β-Brom-γ-phenyl-allyliden]-hydantoin $C_{12}H_9O_2N_2Br = \frac{C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CH:C\cdot NH}{OC\cdot NH}>CO$. *B.* Aus Hydantoin und α-Brom-zimtaldehyd beim Erhitzen in Eisessig + Acetanhydrid bei 130° in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (JOHNSON, WRENSHALL, *Am. Soc.* **37**, 2143). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 226—227° (Zers.). — Beim Umkrystallisieren tritt teilweise Zersetzung ein.

5-Oxo-2-thion-4-cinnamal-imidazolidin, 5-Cinnamal-2-thio-hydantoin $C_{12}H_{10}ON_2S = \frac{C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C\cdot NH}{OC\cdot NH}>CS$. *B.* Aus 2-Thio-hydantoin und Zimtaldehyd beim Erhitzen mit Eisessig auf 130° in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (JOHNSON, WRENSHALL, *Am. Soc.* **37**, 2140). — Rote, prismatische Säulen oder gelbe Nadeln mit $1CH_3\cdot CO_2H$ (aus Eisessig), die bei 145° die Essigsäure abgeben. F: 262—263°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge bei 65—75° entsteht α-Thioureido-δ-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 622). Liefert beim Erhitzen mit verd. Chloressigsäure im Rohr 5-Cinnamal-hydantoin.

1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-cinnamal-imidazolidin, 3-Phenyl-5-cinnamal-2-thio-hydantoin $C_{18}H_{14}ON_2S = \frac{C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C\text{———}NH}{OC\cdot N(C_6H_5)}>CS$. *B.* Aus 3-Phenyl-2-thio-hydantoin und Zimtaldehyd beim Kochen mit Eisessig in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 452). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 272—273°. Löslich in 305 Tln. siedendem Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, unlöslich in verd. Säuren.

4. 1.4′-Dioxo-5′.5′-dimethyl-1.2.4′.5′-tetrahydro-[pyrrolo-3′.2′:3.4-isochinolin], Gyrolon $C_{13}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H), ist desmotrop mit 1-Oxy-4′-oxo-5′.5′-dimethyl-4′.5′-dihydro-[pyrrolo-3′.2′:3.4-isochinolin], Syst. No. 3635.

1.4′-Dioxo-2.5′.5′-trimethyl-1.2.4′.5′-tetrahydro-[pyrrolo-3′.2′:3.4-isochinolin], Methyl-gyrolon $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. obenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Aus 4-Brom-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) beim Erhitzen mit alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° (GABRIEL, *B.* **44**, 81). Beim Kochen von Gyrolon, Syst. No. 3635, mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge) G., *B.* **44**, 86). — Citronengelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt bei 222—223°; die Schmelze wird erst bei 227—228° völlig klar. Leicht löslich in warmem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser mit gelbgrüner Fluorescenz; unlöslich in Kalilauge. — Liefert beim Kochen mit Phosphoroxychlorid N-Methyl-chlorgyrilon (S. 268).

5. 3.6-Dioxo-4′.5′.4″.5″-tetramethyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2′.3′:1.2; 2″.3″:4.5-benzol], 4.7-Dioxo-2.3.4′.5′-tetramethyl-4.7-dihydro-[pyrrolo-2′.3′:5.6-indol], „Tetramethylpyrranthrachinon“, „Tetramethylpyrrindochinon“ $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) und Acetanhydrid beim Kochen oder besser beim Erhitzen im Rohr auf 175° sowie beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid oder Phosphortrichlorid bei Zimmertemperatur (PILOTY, WILKE, *B.* **46**, 1599; P., W., BLÖMER, *A.* **407**, 9, 15, 17). Aus [2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Erwärmen mit Acetanhydrid (P., W., B.). — Tafeln (aus Pyridin), die im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden Licht rot erscheinen oder rote Blättchen (durch Sublimation) (P., W.). Beim Erhitzen größerer Mengen tritt Zersetzung ein (P., W.). Etwas löslich in Pyridin und Chinolin, löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (P., W.). — Einw. von Permanganat, Salpetersäure oder Wasserstoffperoxyd: P., W., B., *A.* **407**, 27.

Liefert bei vorsichtigem Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig „Tetramethylpyrranthranol" (S. 121), bei längerem Kochen mit Zinkstaub und Eisessig oder Jodwasserstoffsäure (D: 1,97) und Eisessig „Tetramethylpyrranthron" (S. 122) (P., W., B.). Bei kurzem Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,97) und Eisessig entsteht die Verbindung $C_{14}H_{17}ON_2I$ (S. 122) (P., W., B.).

3.6-Dioxo-1'.4'.5'.1''.4''.5''-hexamethyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2'.3':1.2; 2''.3'': 4.5-benzol], „Hexamethylpyrranthrachinon" $C_{16}H_{18}O_2N_2$ =

$CH_3\cdot C$————$C\cdot CO\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot C$————$C\cdot CH_3$

B. Aus 1.2.3-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) beim Kochen mit Acetanhydrid (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 28). — Rote Tafeln (aus Alkohol und Essigester oder durch Sublimation). F: 334° (unter teilweiser Sublimation). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Äther, kaum in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig 3-Oxy-1'.4'.5'.1''.4''.5''-hexamethyl-[dipyrrolo-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-benzol] (Hexamethylpyrranthranol) (S. 122).

6. 3.6-Dioxo-5'.5''-dimethyl-4'.4''-diäthyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2'.3': 1.2; 2''.3'': 4.5-benzol], 4.7-Dioxo-2.5'-dimethyl-3.4'-diäthyl-4.7-dihydro-[pyrrolo-2'.3':5.6-indol], „Dimethyldiäthylpyrranthrachinon" $C_{18}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_2H_5\cdot C$————$C<^{CO}>C<^{NH}>C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C<_{NH}>C<_{CO}>C$————$C\cdot C_2H_5$

B. Aus 2-Methyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4) und Acetanhydrid im Rohr bei 170° (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 40). — Braunrote, mikroskopische Prismen (aus Pyridin). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Nitrobenzol, Anilin und Paraffin, schwer in Chinolin und Pyridin, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig 3-Oxy-5'.5''-dimethyl-4'.4''-diäthyl-[dipyrrolo-2'.3':1.2; 2''.3'':4.5-benzol] (S. 122).

3.6-Dioxo-1'.5'.1''.5''-tetramethyl-4'.4''-diäthyl-3.6-dihydro-[dipyrrolo-2'.3':1.2; 2''.3'':4.5-benzol], „Tetramethyldiäthylpyrranthrachinon" $C_{18}H_{22}O_2N_2$ =

$C_2H_5\cdot C$————$C\cdot CO\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot C$————$C\cdot C_2H_5$

B. Aus 1.2-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4) und Acetanhydrid im Rohr bei 170° (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 41). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 234°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Essigester, ziemlich schwer in Äther und Petroläther. — Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig entsteht 3-Oxy-1'.5'.1''.5''-tetramethyl-4'.4''-diäthyl-[dipyrrolo-2'.3':1.2;2''.3'': 4.5-benzol] (S. 122).

7. [3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrroleninyliden-(2)]-methan, 3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-diacetyl-pyrromethen-(2.2')[1] $C_{17}H_{20}O_2N_2$ =

$CH_3\cdot CO\cdot C$———$C\cdot CH_3$ $CH_3\cdot C$===$C\cdot CO\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C$———$CH$===$C\cdot N:C\cdot CH_3$

B. Man erwärmt 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Chloroform und methylalkoholischer Kalilauge und trägt die hierbei erhaltene Verbindung $C_{17}H_{22}O_3N_2$(?) vom Schmelzpunkt 265° in heiße konzentrierte Salzsäure ein (PILOTY, KRANNICH, WILL, *B.* **47**, 2541). — Braune Blättchen mit grünem Oberflächenglanz (aus Alkohol). F: 219°. — $C_{17}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Kaliumdichromatfarbene Prismen mit blauem Oberflächenschimmer (aus Methanol). F: 199° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Äther.

8. γ.γ-Bis-[2.4-dimethyl-5-acetyl-pyrryl-(3)]-α-propylen, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-ms-vinyl-5.5'-diacetyl-pyrromethan-(3.3')[2] $C_{19}H_{24}O_2N_2$ =

$CH_3\cdot C$———C—$CH(CH:CH_2)$—C———$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$ $CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_3$

B. Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol mit Acrolein in alkoh. Lösung bei Gegenwart von konz. Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **87**, 267). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). Leicht löslich in Eisessig; die Lösung nimmt beim Kochen eine bläulichrote Farbe an. Die Lösung in Eisessig oder konz. Schwefelsäure färbt sich beim Versetzen mit Natriumnitrit rot.

---

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 45.
[2]) Zur Bezifferung vgl. S. 41.

7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_8O_2N_2$.

1. *α.β-Dioxo-α.β-di-α-pyridyl-äthan, Di-α-pyridyl-diketon, α-Pyridil* $C_{12}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Pyridoin (Syst. No. 3635) durch Einw. von konz. Salpetersäure (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 109). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 154—155°.

2. *2'.6'-Dioxo-1'.2'.5'.6'-tetrahydro-[pyridino-4'.3':2.3-chinolin]* $C_{12}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2'.6'-Dioxy-[pyridino-4'.3':2.3-chinolin], S. 162.

2. β.γ-Dioxo-α-[3-äthyl-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-propan $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

γ-Oxo-β-oximino-α-[1-benzoyl-3-äthyl-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-propan, N-Benzoyl-isonitrosohydrocinchotoxin, N-Benzoyl-isonitroso-cinchoticin $C_{26}H_{27}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_9H_6N$. *B.* Bei der Einw. von Amylnitrit auf N-Benzoyl-hydrocinchotoxin (S. 268) in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (KAUFMANN, ROTHLIN, BRUNNSCHWEILER, *B.* **49**, 2307; vgl. a. Höchster Farbw., D.R.P. 313321; *C.* **1919** IV, 499; *Frdl.* **13**, 844). — Nadeln (aus Essigester). F: 175—177° (K., R., B.). Löst sich in ca. 45 Tln. heißem und in 200 Tln. kaltem Essigester. — Liefert beim Behandeln mit p-Toluolsulfochlorid und Natronlauge bei 45° N-Benzoyl-cincholoipon-nitril (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 488) und Chinolin-carbonsäure-(4) (K., R., B.; H. F.).

8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_2$.

1. Lactam der Anthranoylanthranilsäure, Dianthranilid $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 408)*.

B. Bei der Spaltung von N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-dianthranilid mit Schwefelsäure-monohydrat, neben anderen Produkten (SCHROETER, *B.* **52**, 2224 Anm.). — Liefert in alkal. Lösung mit $Na_2S_2O_4$ eine krystallinische Additions-Verbindung. Liefert in Chloroform-Lösung beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad Dianthranilchlorid (S. 66).

N.N'-Dibenzolsulfonyl-dianthranilid $C_{26}H_{18}O_6N_2S_2 = C_6H_4<\substack{CO\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\\ N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CO}>C_6H_4$ *(S. 409)*. *B.* Aus Anthranilsäure durch Einw. von Benzolsulfochlorid in Pyridin unter starker Kühlung (HELLER, *B.* **49**, 547). — Krystalle (aus Eisessig). F: 263°.

N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-dianthranilid $C_{28}H_{22}O_6N_2S_2 = C_6H_4<\substack{CO\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\ N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO}>C_6H_4$ *(S. 409)*. Liefert bei der Spaltung mit Schwefelsäure-monohydrat Dianthranilid, [p-Toluolsulfonyl-anthranoyl]-anthranilsäure und 6-Oxo-2-[2-amino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin (Syst. No. 4383) (SCHROETER, *B.* **52**, 2224 Anm.).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2N_2$.

1. *2.5-Dioxo-4.4-diphenyl-imidazolidin, Lactam der α-Ureido-diphenylessigsäure, 5.5-Diphenyl-hydantoin* $C_{15}H_{12}O_2N_2 = \substack{(C_6H_5)_2C\cdot NH\\ OC\cdot NH}>CO$ *(S. 410)*. *B.* {Beim Kochen von Benzil mit Harnstoff . . . . . (BILTZ, *B.* **41**, 1391}; B., SEYDEL, *B.* **44**, 411). Neben α-Amino-diphenylmethan aus 5.5-Diphenyl-2-thio-hydantoin beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 260° (B., S., *B.* **44**, 413). — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und rotem Phosphor im Rohr bei 170—180° Diphenylmethan, Diphenylessigsäure und 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) (B., S., *B.* **46**, 140). Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Diphenylmethan und Benzonitril (B., S., *B.* **46**, 141). Bei Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung entsteht 1.3-Dichlor-5.5-diphenyl-hydantoin (B., BEHRENS, *B.* **43**, 1986). Beim Erhitzen mit feuchtem Kaliumhydroxyd auf 230—300° entsteht α-Amino-diphenylmethan (B., S., *B.* **44**, 411).

1-Methyl-2.5-dioxo-4.4-diphenyl-imidazolidin, 3-Methyl-5.5-diphenyl-hydantoin $C_{16}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C\text{——}NH \\ OC\cdot N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 410)*. Gibt beim Erwärmen mit Natriumhypochlorit auf dem Wasserbad 1-Chlor-3-methyl-5.5-diphenyl-hydantoin (BILTZ, BEHRENS, *B.* 43, 1988).

1.3-Dimethyl-2.5-dioxo-4.4-diphenyl-imidazolidin, 1.3-Dimethyl-5.5-diphenyl-hydantoin $C_{17}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C\cdot N(CH_3) \\ OC\cdot N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 410)*. *B.* Aus 1.3-Dichlor-5.5-diphenyl-hydantoin durch Einw. von Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (BILTZ, BEHRENS, *B.* 43, 1987).

3-Chlor-1-methyl-2.5-dioxo-4.4-diphenyl-imidazolidin, 1-Chlor-3-methyl-5.5-diphenyl-hydantoin $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C\text{——}NCl \\ OC\cdot N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 3-Methyl-5.5-diphenyl-hydantoin und Natriumhypochlorit-Lösung auf dem Wasserbad (BILTZ, BEHRENS, *B.* 43, 1988). — Prismen (aus Chloroform). F: 186° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Petroläther.

1.3-Dichlor-2.5-dioxo-4.4-diphenyl-imidazolidin, 1.3-Dichlor-5.5-diphenyl-hydantoin $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C\text{—}NCl \\ OC\text{—}NCl\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 5.5-Diphenyl-hydantoin oder 5.5-Diphenyl-2-thio-hydantoin bei Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung (BILTZ, BEHRENS, *B.* 43, 1986, 1992). — Prismen mit $^1/_2C_6H_6$ (aus Benzol) oder lösungsmittelfreie Prismen (aus Chloroform). F: 164° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig, Chloroform, Aceton und Benzol (ca. 1:10), schwer löslich in Ligroin und Äther; löslich in verd. Natronlauge. — Beim Kochen mit Alkohol entsteht 5.5-Diphenyl-hydantoin, beim Kochen mit konz. Natronlauge erfolgt Zersetzung. Liefert bei Behandlung mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge 1.3-Dimethyl-5.5-diphenyl-hydantoin.

2.5-Dioxo-4.4-bis-[4-brom-phenyl]-imidazolidin, 5.5-Bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2 = \begin{matrix}(C_6H_4Br)_2C\cdot NH \\ OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 411)*. *B.* Aus 4.4′-Dibrom-benzilsäure und Harnstoff beim Kochen in Eisessig oder beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf ca. 220° (BILTZ, *B.* 43, 1818). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor auf 210—220° Bis-[4-brom-phenyl]-methan sowie anscheinend auch Bis-[4-brom-phenyl]-essigsäure und 4.5-Bis-[4-brom-phenyl]-imidazolon-(2) (BILTZ, SEYDEL, *B.* 46, 142). Gibt bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung 1.3-Dichlor-5.5-bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin und 1-Chlor-5.5-bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin (B., BEHRENS, *B.* 43, 1988).

1-Methyl-2.5-dioxo-4.4-bis-[4-brom-phenyl]-imidazolidin, 3-Methyl-5.5-bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin $C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2 = \begin{matrix}(C_6H_4Br)_2C\text{——}NH \\ OC\cdot N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 4.4′-Dibrom-benzil und N-Methyl-harnstoff in siedender Natriumäthylat-Lösung (BILTZ, BEHRENS, *B.* 43, 1990). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 267°. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol, kaum löslich in Äther und Ligroin; unlöslich in Natronlauge.

1.3-Dimethyl-2.5-dioxo-4.4-bis-[4-brom-phenyl]-imidazolidin, 1.3-Dimethyl-5.5-bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin $C_{17}H_{14}O_2N_2Br_2 = \begin{matrix}(C_6H_4Br)_2C\cdot N(CH_3) \\ OC\cdot N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 4.4′-Dibrom-benzil und N.N′-Dimethyl-harnstoff in Eisessig im Rohr bei 210° (BILTZ, BEHRENS, *B.* 43, 1989). Aus 5.5-Bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin oder 1.3-Dichlor-5.5-bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin in wäßrig-alkoholischer Natronlauge durch Einw. von Dimethylsulfat (B., B.). Beim Schmelzen von 1.3-Dimethyl-4.5-dioxy-4.5-bis-[4-brom-phenyl]-imidazolidon-(2) (B., B.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 199°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Äther und Ligroin; unlöslich in Natronlauge.

3-Chlor-2.5-dioxo-4.4-bis-[4-brom-phenyl]-imidazolidin, 1-Chlor-5.5-bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin $C_{15}H_9O_2N_2ClBr_2 = \begin{matrix}(C_6H_4Br)_2C\cdot NCl \\ OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Neben 1.3-Dichlor-5.5-bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf 5.5-Bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin (BILTZ, BEHRENS, *B.* 43, 1991). — Krystalle (aus Chloroform). F: 203° (Zers.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Äther und Ligroin, schwer in warmer verdünnter Natronlauge. — Wird beim Erwärmen mit konz. Natronlauge zersetzt. Gibt beim Kochen der alkoh. Lösung 5.5-Bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin.

1.3-Dichlor-2.5-dioxo-4.4-bis-[4-brom-phenyl]-imidazolidin, 1.3-Dichlor-5.5-bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin $C_{15}H_8O_2N_2Cl_2Br_2$ = $(C_6H_4Br)_2C\cdot NCl$ / $OC\cdot NCl$ >CO. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Tafeln (aus Benzol). F: 241° (Zers.) (BILTZ, BEHRENS, *B.* **43**, 1988). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. — Liefert beim Kochen der alkoh. Lösung 5.5-Bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin. Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Einw. von Dimethylsulfat 1.3-Dimethyl-5.5-bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin.

5-Oxo-2-thion-4.4-diphenyl-imidazolidin, 5.5-Diphenyl-2-thio-hydantoin $C_{15}H_{12}ON_2S$ = $(C_6H_5)_2C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CS *(S. 412)*. *B.* {Beim Kochen von Benzil mit Thioharnstoff ...... (BILTZ, *B.* **42**, 1795}; B., SEYDEL, *A.* **391**, 217). — Bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol entsteht 5-Oxo-4.4-diphenyl-imidazolidin (B., S., *A.* **391**, 218). Liefert bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung 1.3-Dichlor-5.5-diphenyl-hydantoin und wenig 5.5-Diphenyl-hydantoin (B., BEHRENS, *B.* **43**, 1992). Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 260° erhält man 5.5-Diphenyl-hydantoin und α-Amino-diphenylmethan; bei 300° entsteht α-Amino-diphenylmethan in quantitativer Ausbeute (B., S., *B.* **44**, 413).

2. ***N.N'-Malonyl-benzidin*** $C_{15}H_{12}O_2N_2$ = $H_2C<$ $CO\cdot NH\cdot C_6H_4$ / $CO\cdot NH\cdot C_6H_4$. Eine Verbindung, der von REMFRY, *Soc.* **99**, 621 diese Formel zugeschrieben wird, ist nach LE FÈVRE, *Soc.* **1929**, 733 N-[4'-Amino-p-diphenylyl]-malonimid (vgl. Verbindung $C_{15}H_{12}O_2N_2$, Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 60).

3. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2N_2$.

1. ***2.6-Dioxo-4.5-diphenyl-hexahydropyrimidin, 4.5-Diphenyl-hydrouracil*** $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot HC<$ $CH(C_6H_5)\cdot NH$ / CO——NH >CO. *B.* Aus β-Ureido-α.β-diphenyl-propionsäure beim Erhitzen auf 145—150° (POSNER, *A.* **389**, 93). — Krystallines Pulver (aus Alkohol). F: 268°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser sowie in Säuren und Alkalien.

2. ***3.6-Dioxo-2.5-diphenyl-piperazin, Lactam des Phenylglycyl-phenylglycins, „Phenylglycinanhydrid"*** $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = HN< $CO\cdot CH(C_6H_5)$ / $CH(C_6H_5)\cdot CO$ >NH *(S. 412)*. Zur elektrolytischen Reduktion vgl. HEIMROD, *B.* **47**, 346.

4. N.N'-Äthylmalonyl-benzidin $C_{17}H_{16}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot HC<$ $CO\cdot NH\cdot C_6H_4$ / $CO\cdot NH\cdot C_6H_4$.

Eine Verbindung, der von REMFRY, *Soc.* **99**, 622 diese Formel zugeschrieben wird, ist nach LE FÈVRE, *Soc.* **1929**, 733 Äthylmalonsäure-[4'-amino-p-diphenylyl-imid] (vgl. Verbindung $C_{17}H_{16}O_2N_2$, Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 60).

5. N.N'-Diäthylmalonyl-benzidin $C_{19}H_{20}O_2N_2$ = $(C_2H_5)_2C<$ $CO\cdot NH\cdot C_6H_4$ / $CO\cdot NH\cdot C_6H_4$.

Eine Verbindung, der von REMFRY, *Soc.* **99**, 622 diese Formel zugeschrieben wird, ist nach LE FÈVRE, *Soc.* **1929**, 733 Diäthylmalonsäure-[4'-amino-p-diphenylyl-imid] (vgl. Verbindung $C_{19}H_{20}O_2N_2$, Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 61).

9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$.

1. Dilactam der 2.2'-Diamino-dibenzylmalonsäure, Bis-hydrocarbostyril-spiran-(3.3')

$C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 415)*. *B.* Aus Bis-[2-amino-benzyl]-malonsäure-diäthylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 648) beim Behandeln mit Lösungsmitteln (LEUCHS, v. KATINSZKY, *B.* **55** [1922], 714). Beim Erhitzen von [2-Äthoxy-3.4-dihydro-chinolin]-hydrocarbostyril-spiran-(3.3') (Syst. No. 3635) für sich auf 150° oder mit Säuren (RADULESCU, *C.* **1912** II, 1366; vgl. L., v. K., *B.* **55**, 712, 713). — Leicht löslich in

überschüssiger alkoholischer Kalilauge, unlöslich in wäßr. Alkalilaugen; löslich in konz. Schwefelsäure (R., *B.* **44**, 1024; *C.* **1912** II, 1366). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumäthylat-Lösung [2-Äthoxy-3.4-dihydro-chinolin]-hydrocarbostyril-spiran-(3.3′) (L., v. K.). Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung ein blaßrotes Benzoylderivat (R., *C.* **1912** II, 1366).

2. 2.6-Dioxo-5-phenyl-4-styryl-hexahydropyrimidin, 5-Phenyl-4-styryl-hydrouracil $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot HC{<}^{CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot NH}_{CO\text{———————}NH}{>}CO$. *B.* Aus β-Ureido-α-phenyl-γ-benzal-buttersäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (POSNER, ROHDE, *B.* **43**, 2675). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 192°; F: 212,5°.

3. Lactam des 2-[4.6-Dimethyl-2-carboxy-anilino]-3-oxo-5.7-dimethyl-indolins $C_{19}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit dem Lactam des 2-[4.6-Dimethyl-2-carboxy-anilino]-3-oxy-5.7-dimethyl-indols, Syst. No. 3635.

10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_8O_2N_2$.

1. ***6.7-Phthalyl-indazol*** $C_{15}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zwei Verbindungen $C_{15}H_8O_2N_2$, denen vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 477.

2. ***[Anthrachinono-2′.3′:4.5-imidazol], 5.6-Phthalyl-benzimidazol*** $C_{15}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Diamino-anthrachinon beim Kochen mit konz. Ameisensäure (SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 186; BAYER & Co., D.R.P. 238981; *C.* **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 758). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). Ist bei 305° noch nicht geschmolzen (SCH.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (SCH.; B. & Co.). — Bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ erhält man eine rotbraune Küpe (SCH.). — Natriumsalz. Orangegelb. Schwer löslich (SCH.).

3. ***[Anthrachinono-1′.2′:4.5-imidazol], 4.5-Phthalyl-benzimidazol*** $C_{15}H_8O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 1.2-Diamino-anthrachinon beim Kochen mit konz. Ameisensäure (SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 185). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ entsteht eine gelbrote Küpe.

4. ***4-Oxo-1.8(CO)-benzoylen-3.4-dihydro-phthalazin, 1.8(CO)-Benzoylen-phthalazon-(4), Pyridazonanthron*** $C_{15}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid in Benzol oder Pyridin beim Behandeln mit Hydrazinhydrat (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *B.* **44**, 128; *A.* **388**, 212; U., D.R.P. 230454; *C.* **1911** I, 441; *Frdl.* **10**, 751). Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1)-äthylester bei Einw. von Hydrazinhydrat in Pyridin (U., v. D. SCH., *A.* **388**, 212). — Fast farblose Nadeln, die beim Erwärmen citronengelb werden. F: 430°; sublimierbar (U., v. D. SCH., *A.* **388**, 212). 1 Tl. löst sich in 1000 Tln. Eisessig und in 70 Tln. Nitrobenzol (U., v. D. SCH., *A.* **388**, 212); unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in siedendem Anilin und Pyridin (U.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (U.); löslich in verd. Natronlauge mit orangegelber Farbe (U., v. D. SCH., *B.* **44**, 128; *A.* **388**, 212; U.).

3-Phenyl-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), N-Phenyl-pyridazonanthron $C_{21}H_{12}O_2N_2 = O:C_{14}H_7<\begin{smallmatrix}N\\CO\end{smallmatrix}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1) beim Kochen mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure bei Gegenwart von Kaliumacetat (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* **388**, 213) oder in Eisessig (U., D.R.P. 230454; *C.* **1911** I, 441; *Frdl.* **10**, 751). — Gelbe Nadeln. F: 292° (korr.) (U., v. D. SCH.). Leicht löslich in Nitrobenzol und Pyridin, löslich in Toluol und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin (U., v. D. SCH.), unlöslich in Wasser (U.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot und fluoresciert schwach grün (U.; U., v. D. SCH.).

3-[4-Brom-phenyl]-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), N-[4-Brom-phenyl]-pyridazonanthron $C_{21}H_{11}O_2N_2Br = O:C_{14}H_7<\begin{smallmatrix}N\\CO\end{smallmatrix}>N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1) beim Kochen mit 4-Brom-phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure bei Gegenwart von Kaliumacetat (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* **388**, 213). — Gelbe Nadeln. F: 308° (korr.).

3-[α-Anthrachinonyl]-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), N-α-Anthrachinonyl-pyridazonanthron $C_{29}H_{14}O_4N_2 = O:C_{14}H_7<\begin{smallmatrix}N\\CO\end{smallmatrix}>N\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C_6H_4$. *B.* Aus Pyridazonanthron beim Kochen mit 1-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kaliumacetat, Kupferacetat und Kupferpulver (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* **388**, 215). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 339°. Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und Pyridin, löslich in Toluol und Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Die braungelbe, schwach grün fluorescierende Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen weinrot. Bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ entsteht eine braunrote Küpe.

3-[4-Sulfo-phenyl]-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), N-[4-Sulfo-phenyl]-pyridazonanthron $C_{21}H_{12}O_5N_2S = O:C_{14}H_7<\begin{smallmatrix}N\\CO\end{smallmatrix}>N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 3-Phenyl-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4) durch Sulfurierung (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* **388**, 214). Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1) beim Kochen mit Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (U., v. D. SCH.; U., D. R. P. 230454; *C.* **1911** I, 441; *Frdl.* **10**, 751). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (U., v. D. SCH.). Färbt Wolle in gelben Tönen wasch- und lichtecht (U., v. D. SCH.).

3-[4-(α-Anthrachinonylamino)-phenyl]-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), N-[4-(α-Anthrachinonylamino)-phenyl]-pyridazonanthron $C_{35}H_{19}O_4N_3 = O:C_{14}H_7<\begin{smallmatrix}N\\CO\end{smallmatrix}>N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C_6H_4$. *B.* Aus 3-[4-Brom-phenyl]-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4) beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kaliumacetat, Kupferacetat und Kupferpulver (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* **388**, 216). — Braunrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in siedendem Pyridin und Nitrobenzol mit roter Farbe, fast unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Die Lösung in rauchender Schwefelsäure ist blaugrün und wird beim Erwärmen braun. Färbt Baumwolle aus roter Küpe blaßrot.

7-Chlor-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), Chlorpyridazonanthron $C_{15}H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Hydrazinhydrat (ULLMANN, MINAJEFF, *A.* **388**, 218). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 319° (korr.). Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und Pyridin, fast unlöslich in Äther, Alkohol und Benzol.

3-Phenyl-7-chlor-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), N-Phenyl-chlorpyridazonanthron $C_{21}H_{11}O_2N_2Cl = O:C_{14}H_6Cl<\begin{smallmatrix}N\\CO\end{smallmatrix}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) beim Kochen mit Phenylhydrazin und Kaliumacetat in essigsaurer Lösung (ULLMANN, MINAJEFF, *A.* **388**, 219). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 285° (korr.). Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Eisessig und Toluol, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

5. ***2-Oxo-4.5(CO)-benzoylen-1.2-dihydro-chinazolin, 4.5(CO)-Benzoylen-chinazolon-(2), Anthrapyrimidon*** $C_{15}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (*S. 416*). *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon beim Kochen mit Harnstoff und Phenol (BAYER & Co., D. R. P. 220314; *C.* **1910** I, 1306; *Frdl.* **9**, 743). Aus [Anthrachinonyl-(1)]-urethan oder [Anthrachinonyl-(1)]-carbamidsäurechlorid beim Erhitzen mit 20%igem Ammoniak im Autoklaven auf 150° (B. & Co., D. R. P. 225982; *C.* **1910** II, 1105; *Frdl.* **10**, 752). — Löslich in Pyridin mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe und schwacher Fluorescenz, in verd. Alkalilaugen mit orangeroter Farbe.

6. *4-Oxo-2(CO).3-benzoylen-3.4-dihydro-chinazolin, 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4)*, „Anhydro-isatin-α-anthranilid" $C_{15}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Isatin mit Kaliumpermanganat in siedendem Wasser (FRIEDLAENDER, ROSCHDESTWENSKY, *B.* **48**, 1843; Höchster Farbw., D. R. P. 276808; *C.* **1914** II, 516; *Frdl.* **12**, 259). Bei der Einw. von Isatinchlorid auf Anthranilsäure in siedendem Xylol (FR., R.) oder auf Anthranilsäure, Anthranilsäureäthylester, Anthranilsäurechlorid, Anthranilsäureamid oder Anthranilsäureanilid in siedendem Benzol (BASF, D. R. P. 287373; *C.* **1915** II, 934; *Frdl.* **12**, 261). Aus Isatin-α-anil beim Kochen mit Anthranilsäure und anthranilsaurem Natrium in Alkohol (BASF, D. R. P. 288055; *C.* **1915** II, 1225; *Frdl.* **12**, 264) oder beim Erhitzen mit Anthranilsäure in Eisessig und Zufügen von Acetanhydrid oder einer Mischung von konz. Schwefelsäure und Eisessig zu dem Reaktionsgemisch (FR., R.). Entsteht in geringer Menge aus O-Methyl-isatin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 458) beim Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 200—205°, neben anderen Produkten (HELLER, *B.* **52**, 444). Entsteht auch bei der Einw. von Licht auf alkalische oder ammoniakalische Lösungen des β-Methylisatoids (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 459) (H., *B.* **52**, 441, 443). Bei der Kondensation von 2-Nitroso-benzoesäure mit Indoxyl in schwach alkalischer Lösung (FR., R.) oder mit Indoxylsäure in heißem Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (BASF, D. R. P. 288055). Aus Indigo durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser bei 70° (H. F., D. R. P. 281050; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 261; FR., R.). Entsteht auch bei Einw. von Luft auf Lösungen von Indigo in siedendem Phthalsäurediäthylester oder Phenanthren (FR., R.) sowie bei der Sublimation von Indigo unter beschränktem Luftzutritt (PERKIN, *Pr. chem. Soc.* **22** [1906], 198; *Chem. N.* **94**, 44). — Gelbe Krystalle (aus Xylol, Chloroform oder Eisessig). F: 258—259° (P.), 260° (BASF, D. R. P. 287373), 261° (FR., R.), 262° (H. F., D. R. P. 276808). Siedet oberhalb 300° unzersetzt (H. F., D. R. P. 276808). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Aceton, Benzol, Toluol, Xylol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform (H. F., D. R. P. 276808), leicht löslich in Acetylentetrachlorid (FR., R.). Unlöslich in verd. Säuren und Alkalilaugen (H. F., D. R. P. 276808; FR., R.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (H. F., D. R. P. 276808; FR., R.). — Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure: FR., R. Bei Einw. von Zinn und Salzsäure erhält man eine Verbindung $C_{15}H_{12}ON_2$ (Nadeln; F: 190—193°) (P.). Mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht eine braune Lösung, die nach dem Erwärmen Indoxyl enthält (FR., R.). Beim Kochen mit 10%iger Natronlauge erhält man Isatin und Anthranilsäure (P.; FR., R.). Bei Einw. von Hydroxylamin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht ein schwer lösliches Oxim [gelbliche Nadeln; F: ca. 265° (Zers.)] (FR., R.). — $C_{15}H_8O_2N_2 + HI$. Zersetzliche Nadeln (P.).

Hydrat des „Anhydro-isatin-α-anthranilids" $C_{15}H_8O_2N_2 + H_2O$. Eine Verbindung $C_{15}H_{10}O_3N_2$, die von HELLER (*B.* **52**, 444) als Hydrat des „Anhydro-isatin-α-anthranilids" aufgefaßt wurde, s. Ergw. Bd. XX/XXII, S. 459.

Monophenylhydrazon $C_{21}H_{14}ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C_{15}H_8ON_2$. *B.* Aus 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (FRIEDLAENDER, ROSCHDESTWENSKY, *B.* **48**, 1844). — Orangegelbe Nadeln. F: 242° (FR., R.; BASF, D. R. P. 287373; *C.* **1915** II, 934; *Frdl.* **12**, 262). Sehr schwer löslich (FR., R.).

7-Chlor-2(CO).3-benzoylen-chinazolon-(4) $C_{15}H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitroso-benzoesäure beim Behandeln mit indoxylsaurem Natrium in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat und Natriumdicarbonat und Stehenlassen oder Erwärmen der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts (BASF, D. R. P. 288055; *C.* **1915** II, 1225; *Frdl.* **12**, 263). — Gelbe Krystalle.

„Anhydro-[4-chlor-isatin]-α-anthranilid" $C_{15}H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-isatin beim aufeinanderfolgenden Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Benzol, Kondensieren mit Anthranilsäure in Benzol und Kochen des Reaktionsgemisches oder Erhitzen des Reaktionsprodukts für sich oder mit konz. Schwefelsäure oder Phosphoroxychlorid (BASF, D. R. P. 287373; *C.* **1915** II, 933; *Frdl.* **12**, 262). — Gelbe Krystalle (durch Sublimation).

6-Brom-2(CO).3-benzoylen-chinazolon-(4) $C_{15}H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Isatin-α-anil mit 5-Brom-2-amino-benzoesäure in Xylol (BASF, D. R. P. 288055; *C.* **1915** II, 1226; *Frdl.* **12**, 264). — Goldgelbe Krystalle. — Färbt Baumwolle und Wolle aus brauner Küpe gelb.

„Dibrom-anhydro-isatin-α-anthranilid" $C_{15}H_6O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 5.5'-Dibrom-indigo mit Kaliumpermangnat in Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 281050; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 261). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Xylol). F: 310° (H. F.), 325° (korr.) (MACHEMER, *B.* **63** [1930], 1346).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_2N_2$.

1. ***2-Methyl-[anthrachinono-1'.2':4.5-imidazol], 2-Methyl-4.5-phthalyl-benzimidazol*** („1.2-Methylanthrimidazol") $C_{16}H_{10}O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Erwärmen von 1-Nitro-2-acetamino-anthrachinon mit Natriumsulfid und Alkohol auf dem Wasserbad (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1807). Aus 1.2-Diamino-anthrachinon durch Einw. von Paraldehyd und konz. Schwefelsäure erst in der Kälte, dann bei 40—50° (BAYER & Co., D. R. P. 238982; *C.* **1911** II, 1288; *Frdl.* **10**, 759) oder durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bei 0—60° (B. & Co., D. R. P. 238981; *C.* **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 757). — Gelbe Blättchen (aus Aceton), gelbliche Nadeln (aus Pyridin). F: 326° (korr.) (U., M.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, Aceton und Toluol, leicht in Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin; die Lösungen sind gelb (U., M.). — Gibt beim Übergießen mit konz. Salzsäure ein farbloses Hydrochlorid (U., M.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (U., M.; B. & Co.), die Lösung in rauchender Schwefelsäure (60% SO_3) ist orange (B. & Co.).

3-p-Tolyl-2-methyl-[anthrachinono-1'.2':4.5-imidazol], 1-p-Tolyl-2-methyl-6.7-phthalyl-benzimidazol $C_{23}H_{16}O_2N_2$; Formel III. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-2-acetamino-anthrachinon mit p-Toluidin, Kaliumacetat und Kupferacetat in Isoamylalkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 298706; *C.* **1917** II, 347; *Frdl.* **13**, 412). — Citronengelbe Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 236°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt Wolle aus der rotorangefarbenen Küpe gelb. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine Sulfonsäure, die Wolle ebenfalls gelb färbt.

2. ***Bis-[indol-(2)]-indigo, Indigo, Indigblau, Indigotin*** $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 417)*.

Bildung und Darstellung.

B. In geringer Menge bei der Belichtung wäßr. Lösungen von indoxylschwefelsaurem Kalium in Gegenwart von Eisensalzen, Uranylsulfat, Manganosulfat, Cersalzen, Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) oder 9.10-Dichlor-anthracen-disulfonsäure-(x.x) (NEUBERG, SCHWENK, *Bio. Z.* **71**, 221). Zu den Angaben von MAILLARD (*C. r.* **132**, 990; **134**, 470; *Bl.* [3] **29**, 535; *H.* **41**, 445) über Bildung aus Indoxylschwefelsäure vgl. noch JUSTIN-MUELLER, *C.* **1917** II, 165.

Durch Oxydation von [o-Nitro-phenyl]-nitromethan (Ergw. Bd. V, S. 168) mit Permanganat und verd. Natronlauge in Aceton und Behandlung des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Natronlauge (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D.R.P. 238381; *C.* **1911** II, 1187; *Frdl.* **10**, 358). Bei der Einw. von 2-Nitro-benzaldehyd auf Acetol in kalter alkalischer Lösung (BAUDISCH, *Bio. Z.* **89**, 280). Aus 2-Nitro-benzoylessigsäure durch Reduktion mit Zinkstaub und verd. Natronlauge und Behandlung des Reduktionsprodukts mit Luft (PERKIN bei DUFF, *Soc.* **105**, 2182; vgl. a. OVERMYER, *Am. Soc.* **48** [1926], 455). Beim Erhitzen von 2-Amino-acetophenon mit Schwefel auf 210—230° (Höchster Farbw., D.R.P. 273340; *C.* **1914** I, 1793; *Frdl.* **12**, 265). Aus [d-Glucose]-[2-carboxy-anil] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 539) durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Oxydation des Reaktionsprodukts (MERCK, FLIMM, D.R.P. 217945; *C.* **1910** I, 702; *Frdl.* **10**, 347). Durch Behandeln alkal. Indoxyl-Lösungen mit 2-Oxy-anthrachinon oder mit Phenanthrenchinon (BASF, D.R.P. 253508; *C.* **1912** II, 1997; *Frdl.* **11**, 288). Aus Indoxyl und Isatinchlorid in Gegenwart von Pyridin (WAHL, BAGARD, *Bl.* [4] **7**, 1100). Bildung aus Indoxylschwefelsäure s. oben. Zur Bildung durch Reduktion von Isatin-α-anil mit Schwefelammonium vgl. PUMMERER, GÖTTLER, *B.* **43**, 1384. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von kalter verdünnter Natronlauge auf 1-Oxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 455) (ALBERT, *B.* **48**, 476, 481). Neben Anthranilsäure beim Behandeln einer Lösung von Indol-carbonsäure-(3) in acetonhaltiger verdünnter Natronlauge mit Ozon (WEISSGERBER, *B.* **46**, 658; Ges. f. Teerverwertung, D.R.P. 230542; *C.* **1911** I, 524; *Frdl.* **10**, 356). Neben Indirubin-anil-(2)

beim Behandeln von 2-Anilino-indoxyl (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 659) mit heißer verdünnter Salzsäure, mit siedender verdünnter Essigsäure, mit Eisessig + etwas Acetanhydrid oder mit siedender Benzoesäure-Lösung unter Luftabschluß (PUMMERER, GÖTTLER, *B.* **43**, 1383). Beim Behandeln von Indigweiß mit 2-Oxy-anthrachinon in alkal. Lösung (BASF, D.R.P. 253509; *C.* **1912** II, 1997; *Frdl.* **11**, 322). Aus salzsaurem Indigo-diimid (S. 375) beim Kochen mit Wasser oder beim Eintragen in geschmolzene Oxalsäure (MADELUNG, *A.* **405**, 86). Bei kurzem Kochen von 1.1'-Diacetyl-indigo (S. 376) mit Chlorwasserstoff-Eisessig (VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B.* **52**, 327). Durch Einw. von alkoh. Schwefelammonium-Lösung auf das Zinksalz des 1.1'-Diamino-indigos (?) (S. 376) (ALBERT, *A.* **416**, 276). Beim Behandeln von 1.1'-Bis-phenylhydrazino-indigo (S. 376) mit Schwefelammonium in Alkohol + Benzol (A., *A.* **416**, 274). Entsteht analog aus 1.1'-Bis-β-naphthylhydrazino-indigo (S. 377) (A., HURTZIG, *B.* **52**, 540). Neben Oxindol-anil beim Kochen von Indoxylsäure mit Indirubin-anil-(2) (S. 383) in Essigsäure (PUMMERER, *B.* **44**, 350). In sehr geringer Menge aus Benztriazolyl-(1)-essigsäure (Syst. No. 3803) beim Eintragen in geschmolzenes Natriumamid bei 180° und Behandeln der wäßr. Lösungen der Reaktionsprodukte mit Luft (REISSERT, *B.* **47**, 677). Vgl. a. Bildung von Indoxyl, Ergw. Bd. XX/XXII, S. 212.

Darstellung von Indigo im Laboratorium aus Phenylglycin-o-carbonsäure: MICHEL, *Ch. Z.* **35**, 755. — Herstellung von Indigo in fein verteilter Form: Höchster Farbw., D.R.P. 237368, 239336, 239337, 239339, 241140, 241802, 242532, 244738, 246580, 272223, 275290; *C.* **1911** II, 651, 1499, 1500; **1912** I, 61, 170, 454, 1061, 1876; **1914** I, 1388; II, 281; *Frdl.* **10**, 408—415; **11**, 318, 320; BASF, D.R.P. 222191, 253509, 265536, 274970; *C.* **1910** I, 1998; **1912** II, 1997; **1913** II, 1527; **1914** II, 184; *Frdl.* **10**, 407; **11**, 322, 323, 324.

Physikalische Eigenschaften.

Indigo läßt sich aus Diphenylamin umkrystallisieren (COHN, *P. C. H.* **53**, 34). Absorptionsspektrum und Lichtreflexion von festem Indigo und von Indigodampf: KOENIGSBERGER, KÜPFERER, *Ann. Phys.* [4] **37**, 603, 606, 615, 624. Absorptionsspektrum von Indigo in Anilin und konz. Schwefelsäure: LIFSCHITZ, LOURIÉ, *B.* **50**, 899; über das Absorptionsspektrum in Lösung vgl. a. FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 59. Absorptionsspektrum einer kolloidalen Lösung in Chloroform + Alkohol: SVEDBERG, PIHLBLAD, *Ph. Ch.* **74**, 534. 100 g 95%ige Ameisensäure lösen bei 19,8° 0,14 g Indigo (ASCHAN, *Ch. Z.* **37**, 1117). In Wasser fein verteilter Indigo löst sich leicht in Äther, namentlich in Gegenwart von Alkohol (JUSTIN-MUELLER, *J. Pharm. Chim.* [7] **15**, 255; *C.* **1917** II, 165).

Chemisches Verhalten.

Bei der Einw. von Luft auf Lösungen von Indigo in siedendem Phthalsäurediäthylester oder Phenanthren oder beim Behandeln von Indigo mit warmer wäßriger Permanganat-Lösung entsteht 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) (S. 369) (FRIEDLAENDER, ROSCHDESTWENSKY, *B.* **48**, 1842, 1843; Höchster Farbw., D.R.P. 281050; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 260). Geringe Mengen dieser Verbindung entstehen auch bei der Sublimation von Indigo unter Luftzutritt (PERKIN, *Pr. chem. Soc.* **22** [1906], 198; vgl. F., R.). Oxydation mit Salpeterschwefelsäure oder mit Mangandioxyd in konz. Schwefelsäure s. S. 372. Reduktion von Indigo zu Indigweiß s. bei diesem, S. 175. Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Indigo in Sulfurylchlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eis oder kaltem Ligroin erhält man 5.7.5'.7'-Tetrachlor-indigo (BASF, D.R.P. 226319; *C.* **1910** II, 1107; *Frdl.* **9**, 1191). Indigo gibt bei Behandlung mit Chlor in Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig 5.7.5'.7'-Tetrachlor-2.2'-diacetoxy-3.3'-dioxo-diindolinyl-(2.2') (Syst. No. 3637) (BASF, D.R.P. 237262; *C.* **1911** II, 579; *Frdl.* **10**, 364; vgl. BASF, D.R.P. 239314; *C.* **1911** II, 1395; *Frdl.* **10**, 367). Liefert bei Einw. von 6 bezw. 8 Atomen Brom in konz. Schwefelsäure bei 45° nicht übersteigenden Temperaturen 5.7.5'-Tribrom-indigo bezw. 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo (BAYER & Co., D.R.P. 223544, 228137; *C.* **1910** II, 353, 1642; *Frdl.* **9**, 1190; **10**, 388; vgl. GRANDMOUGIN, *B.* **43**, 937), bei Einw. von 8 Atomen Brom in Sulfurylchlorid bei —10° bis 0° 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo (BASF, D.R.P. 229304; *C.* **1911** I, 183; *Frdl.* **10**, 390; vgl. G.). Bromierung in Chlorsulfonsäure: H. F., D.R.P. 225227, 231407; *C.* **1910** II, 933; **1911** I, 769; *Frdl.* **10**, 382, 386. Bromierung mit naszierendem, durch Elektrolyse von geschmolzenem oder in Nitrobenzol gelöstem Pyridindihydrobromid erzeugtem Brom: KUNZ, D.R.P. 239672, 248262; *C.* **1911** II, 1500; **1912** II, 217; *Frdl.* **10**, 393; **11**, 288. Einw. von Brom und Schwefel bezw. Schwefelhalogeniden s. S. 372. Indigo gibt bei Einw. von unverdünntem Brom, gegebenenfalls unter Zusatz von Jod oder Eisenbromid, oder von überschüssigem Brom in hochkonzentrierter Schwefelsäure dunkelgefärbte Produkte (Polybromindigoperbromide?), die bei Einw. von Natriumjodid einen Teil ihres Broms abgeben (Höchster Farbw., D.R.P. 224809; *C.* **1910** II, 704; *Frdl.* **10**, 370), bei Behandlung mit Disulfit-Lösung oder beim Erhitzen auf 150° in 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo übergehen (H. F., D.R.P. 224810; *C.* **1910** II, 706; *Frdl.* **10**, 380), beim Erwärmen mit Brom und konz. Schwefelsäure auf 50—60° oder Erhitzen mit Brom auf 80—120° unter Druck und nachfolgenden Behandeln mit Disulfit-Lösung 4.5.7.5'.7'-

Pentabrom-indigo und 4.5.7.4′.5′.7′-Hexabrom-indigo liefern (H. F., D.R.P. 228960, 229351, 229352, 236902, 236903; *C.* **1911** I, 107, 183; II, 408; *Frdl.* **10**, 375, 381—385; vgl. G., *B.* **43**, 937) und Baumwolle und Wolle aus der Küpe blau färben (H. F., D.R.P. 224809). Gibt bei Behandlung mit Brom und Natriumacetat in Eisessig oder in Eisessig + Tetrachlorkohlenstoff je nach den Mengenverhältnissen 5.5′-Dibrom- oder 5.7.5′.7′-Tetrabrom-2.2′-diacetoxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′) (Syst. No. 3637); reagiert analog mit Brom, Benzoesäure und Natriumbenzoat in Tetrachlorkohlenstoff (BASF, D.R.P. 237262; *C.* **1911** II, 579; *Frdl.* **10**, 364). Liefert bei Einw. von konz. Salpetersäure in einer Mischung von Schwefelsäuremonohydrat und konz. Schwefelsäure in der Kälte 5.5′-Dinitro-indigo (BASF, D.R.P. 242149; *C.* **1912** I, 305; *Frdl.* **10**, 397); beim Behandeln von Indigo mit konz. Salpetersäure in ca. 92%iger Schwefelsäure in der Kälte oder mit Mangandioxyd in kalter 94%iger Schwefelsäure erhält man einen blaugrünen Küpenfarbstoff (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 280649; *C.* **1915** I, 106; *Frdl.* **12**, 266). Gibt bei Behandlung mit konz. Salpetersäure in Acetanhydrid in der Kälte 5.5′-Dinitro-2.2′-diacetoxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′) (Syst. No. 3637) (BASF, D.R.P. 242149). Indigo liefert beim Schmelzen mit Zinkchlorid-Ammoniak bei 200° Indigo-monoimid, bei 260° Indigo-diimid (MADELUNG, *B.* **46**, 2261, 2263); Indigo-monoimid entsteht auch beim Behandeln der grünen Natriumäthylat-Verbindung des Indigos (s. u.) mit Zinkhydroxyd-Ammoniak in verd. Alkohol (BINZ, LANGE, *B.* **46**, 1692). Indigo gibt bei Behandlung mit Schwefel und ca. 6 Atomen Brom in Nitrobenzol, erst bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt bei 180—200° eine Verbindung $C_{32}H_{12}O_4N_4Br_6S$ (S. 372); bei analoger Einw. von Schwefel und ca. 4 Atomen Brom entsteht eine Verbindung $C_{32}H_{14}O_4N_4Br_4S = (C_{16}H_7O_2N_2Br_2)_2S$, die Baumwolle aus der Küpe grünlichblau färbt (CASSELLA & Co., D.R.P. 220629; *C.* **1910** I, 1473; *Frdl.* **10**, 396; vgl. LEVINSTEIN, *C.* **1914** II, 782). Reagiert mit 1 Mol S_2Cl_2 und 4 Atomen Brom oder mit 1 Mol S_2Br_2 und 4 Atomen Brom in Nitrobenzol, erst bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt bei 180—200°, unter Bildung einer Verbindung $(C_{16}H_6O_2N_2Br_2S)_x$ (S. 372) (C. & Co., D.R.P. 220321; *C.* **1910** I, 1309; *Frdl.* **10**, 395). Beim Erhitzen von Indigo mit Brom und Selen oder Arsen bezw. Arsenoxyden entstehen bromierte, selen- bezw. arsenhaltige Produkte (LE., *C.* **1914** II, 782). Indigo gibt mit Zinntetrachlorid in Chloroform eine blaugrüne Additionsverbindung (LIFSCHITZ, LOURIÉ, *B.* **50**, 899).

Indigo gibt beim Erwärmen mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad eine grüne Verbindung, bei deren Hydrolyse 1 Mol Indigo und 1 Mol Natronlauge entstehen (BINZ, SCHÄDEL, *B.* **45**, 591). Verhalten von auf verschiedenen Wegen hergestellten Indigo-Färbungen gegen Natriumäthylat-Lösung bei Wasserbad-Temperatur: BINZ, MANDOWSKY, *B.* **44**, 1227. Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat im Rohr auf 230° 2.3-Dimethylindol und eine Verbindung, deren Pikrat bei 176—177° schmilzt (H. FISCHER, HAHN, *H.* **84**, 260). Einw. von Eisessig, Natriumacetat und Chlor oder Brom und von Benzoesäure, Natriumbenzoat und Brom s. oben und S. 371. Indigo liefert beim Kochen mit Benzoylchlorid bis zum Verschwinden der blauen Farbe den „DESSOULAVYschen Körper" (S. 373) (DESSOULAVY, Dissert. [Neufchâtel 1909], S. 66; Höchster Farbw., D.R.P. 254734; *C.* **1913** I, 358; *Frdl.* **10**, 1334; vgl. POSNER, *B.* **59** [1926], 1818; HOPE, KERSEY, RICHTER, *Soc.* **1933**, 1001; DE DIESBACH, DE BIE, RUBLI, *Helv.* **17** [1934], 127; vgl. a. P., ZIMMERMANN, KAUTZ, *B.* **62** [1929], 2153). Gibt beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid und Zinkchlorid auf 150—160° oder mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid auf Siedetemperatur nicht verküpbares Höchster Gelb R (S. 373) (Höchster Farbw., D.R.P. 250744, 279196; *C.* **1912** II, 1244; **1914** II, 1136; *Frdl.* **11**, 297; **12**, 268; vgl. H., KE., RI., *Soc.* **1933**, 1001; DE D., DE B., RU., *Helv.* **17**, 127; vgl. a. P., Z., KAU., *B.* **62**, 2153); beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid und Zinkchlorid auf 200° entsteht Höchster Gelb U (S. 374) (Höchster Farbw., D.R.P. 270943; *C.* **1914** I, 1043; *Frdl.* **11**, 298; vgl. DE D., DE B., RU., *Helv.* **17**, 122; vgl. a. P., *B.* **59**, 1820; P., Z., KAU., *B.* **62**, 2153; HOPE, ANDERSON, *Soc.* **1936**, 1474). Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid oder Benzotrichlorid in Gegenwart von Kupfer in Nitrobenzol Indigogelb 3 G (S. 374) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 259145; *C.* **1913** I, 1743; *Frdl.* **11**, 292; ENGI, *Z. ang. Ch.* **27**, 144; WUTH, *Ch. Z.* **35**, 667; vgl. POSNER, HOFMEISTER, *B.* **59** [1926], 1827, 1832; HOPE, RICHTER, *Soc.* **1932**, 2785; DE DIESBACH, LEMPEN, *Helv.* **16** [1933], 149; DE D., DE BIE, RUBLI, *Helv.* **17** [1934], 127). Indigo gibt mit siedendem Phenylessigsäurechlorid oder mit Phenylessigsäurechlorid in siedendem Nitrobenzol die Verbindung der Formel I (S. 400) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 260243; *C.* **1913** II, 108; *Frdl.* **11**, 293; ENGI, *Z. ang. Ch.* **27**,

I. [Strukturformel: C_6H_4—N, CO·C(C_6H_5)=C, C=C, —CO, C(C_6H_5)·CO, N—C_6H_4]

II. [Strukturformel: C_6H_4—N, CO·C(R)=C, C=C, —CO, NH—C_6H_4]

146). Gibt beim Kochen mit Phenylessigsäureäthylester die Verbindung der Formel II ($R = C_6H_5$) (S. 396) und die Verbindung der Formel I (POSNER, D.R.P. 281998; *C.* **1915** I, 409; *Frdl.* **12**, 269; vgl. Po., KEMPER, *B.* **57** [1924], 1313); analog entsteht beim Kochen mit Malonester in Nitrobenzol die Verbindung der Formel II ($R = CO_2\cdot C_2H_5$) (Syst. No. 3697) (Po., D.R.P. 281998; vgl. Po., PYL, *B.* **56** [1923], 32).

Analytisches; Salze des Indigos.

Bestimmung von Indigo durch Sulfurieren und nachfolgende Titration mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium (Rongalit) bei Gegenwart von $NaHSO_3$ in Wassserstoff-Atmosphäre: JONES, SPAANS, *C.* **1918** I, 670. Zur Bestimmung durch Sulfurieren und nachfolgende Titration mit Permanganat vgl. BLOXAM, PERKIN, *Soc.* **97**, 1461 Anm.; FRANK, PERKIN, *C.* **1912** II, 966; WAGNER, *J. pr.* [2] **89**, 377; HEINISCH, *C.* **1918** II, 1088.

Perchlorat. *B.* Aus Indigo und konz. Überchlorsäure (HOFMANN, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 1082). Blauschwarzes Pulver. Gibt beim Behandeln mit Wasser Indigo. — Über ein amorphes, blaues Sulfat, das beim Behandeln mit Wasser sehr fein verteilten Indigo liefert, vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 272223, 275290; *C.* **1914** I, 1388; **1914** II, 281; *Frdl.* **11**, 318, 320. — Verbindung mit Natriumäthylat (?) s. S. 372.

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Indigo.

Verbindung $C_{32}H_{14}O_4N_4Br_4S$ s. S. 372.

Verbindung $C_{32}H_{12}O_4N_4Br_6S = (C_{16}H_6O_2N_2Br_3)_2S$. *B.* Durch Behandeln von Indigo mit Schwefel und ca. 6 Atomen Brom in Nitrobenzol, erst bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt bei 180—200° (CASSELLA & Co., D.R.P. 220629; *C.* **1910** I, 1473; *Frdl.* **10**, 396). — Dunkelblaues Pulver. Fast unlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in siedendem Nitrobenzol und Naphthalin mit grünlichblauer Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bläulichgrüner, in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) mit blauer Farbe. — Färbt Baumwolle aus der gelben Küpe grünlichblau.

Verbindung $(C_{16}H_6O_2N_2Br_2S)_x$. *B.* Aus Indigo durch Einw. von 1 Mol S_2Cl_2 und 4 Atomen Brom oder von 1 Mol S_2Br_2 und 4 Atomen Brom in Nitrobenzol, erst bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt bei 180—200° (CASSELLA & Co., D.R.P. 220321; *C.* **1910** I, 1309; *Frdl.* **10**, 395). — Blaues Pulver. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Nitrobenzol und Dimethylanilin mit grünlichblauer Farbe. — Färbt Baumwolle aus der gelben Küpe blau.

„Dessoulavyscher Körper" $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$. Besitzt nach DE DIESBACH, DE BIE, RUBLI (*Helv.* **17** [1934], 127) die Konstitution I, nach HOPE, KERSEY, RICHTER (*Soc.* **1933**, 1001) die Konstitution II; vgl. a. POSNER, *B.* **59** [1926], 1818; P., ZIMMERMANN, KAUTZ, *B.* **62** [1929], 2153. — *B.* Durch Kochen von Indigo mit überschüssigem Benzoylchlorid bis zum Verschwinden der blauen Farbe (DESSOULAVY, Dissert. [Neufchâtel 1909], S. 66; Höchster Farbw., D. R. P. 254734; *C.* **1913** I, 358; *Frdl.* **10**, 1334). — Farblose Krystalle (aus Xylol). F: 242° (D.), 238° (H. F.). Gibt beim Erhitzen für sich oder in geschmolzenem Paraffin auf 300—380° Höchster Gelb U (S. 374) (H. F., D. R. P. 254734; P., Priv.-Mitt.). Geht beim Auflösen in konz. Schwefelsäure und nachfolgenden kurzen Erwärmen in verküpbares Höchster Gelb R (S. 374) über (H. F., D. R. P. 247154, 254567; *C.* **1912** II, 76; **1913** I, 200; *Frdl.* **10**, 403, 1335). Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) auf 110° eine orangegelbe, in Wasser mit grünlichgelber Farbe lösliche Sulfonsäure, die Wolle und Seide aus saurem Bad gelb färbt (H. F., D. R. P. 244226; *C.* **1912** I, 962; *Frdl.* **10**, 402).

Höchster Gelb R $C_{30}H_{18}O_4N_2$. Besitzt nach DE DIESBACH, DE BIE, RUBLI (*Helv.* **17** [1934], 127) die Konstitution III, nach HOPE, KERSEY, RICHTER (*Soc.* **1933**, 1001) die Konstitution IV; vgl. a. POSNER, *B.* **59** [1926], 1819; P., ZIMMERMANN, KAUTZ, *B.* **62** [1929], 2153. — Existiert in verküpbaren und nicht verküpbaren Modifikationen (vgl. dazu P., *B.* **59**, 1819; DE DIE., DE B., RUBLI, *Helv.* **17**, 122)[1]).

a) Nicht verküpbares Präparat der Höchster Farbwerke. *B.* Beim Erhitzen von Indigo mit Benzoesäureanhydrid und Zinkchlorid auf 150—160° (Höchster Farbw., D. R. P. 250744; *C.* **1912** II, 1244; *Frdl.* **11**, 297) oder mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid auf Siedetemperatur (H. F., D. R. P. 279196; *C.* **1914** II, 1136; *Frdl.* **12**, 268). — Gelbliches Krystallpulver (aus Nitrobenzol). F: 357°; sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungs-

[1]) Es ist nach den bisherigen Untersuchungen nicht zu entscheiden, ob in diesen Modifikationen desmotrope Formen oder Strukturisomere vorliegen. Beilstein-Redaktion.

mitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe; unlöslich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung (H. F., D. R. P. 250744). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,71) auf 150° oder mit Zinkchlorid in siedendem Nitrobenzol Höchster Gelb U (s. u.); beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat erhält man eine in Wasser lösliche Sulfonsäure dieses Farbstoffs (H. F., D. R. P. 270943; *C.* **1914** I, 1043; *Frdl.* **11**, 298; vgl. DE DIESBACH, DE BIE, RUBLI, *Helv.* **17**, 122).

b) Verküpbares Präparat der Höchster Farbwerke. *B.* Aus dem DESSOULAVYschen Körper (S. **373**) durch Auflösen in konz. Schwefelsäure und nachfolgendes kurzes Erwärmen (Höchster Farbw., D. R. P. 247154, 254567; *C.* **1912** II, 76; **1913** I, 200; *Frdl.* **10**, **403**, **1335**). — Gelb. Leicht löslich in konz. Salzsäure mit orangeroter Farbe (H. F., D. R. P. 247154). — Geht beim Kochen mit Xylol in Höchster Gelb U (s. u.) über (H. F., D. R. P. 247154). — Färbt die Faser aus der orangegelben Küpe gelb (H. F., D. R. P. 247154, 254567).

Höchster Gelb U $C_{23}H_{12}O_2N_2$. Besitzt nach DE DIESBACH, DE BIE, RUBLI (*Helv.* **17** [1934], 127) die Konstitution I, nach HOPE, ANDERSON (*Soc.* **1936**, 1474) die Konstitution II; vgl. a. POSNER, *B.* **59** [1926], 1820; P., ZIMMERMANN, KAUTZ, *B.* **62** [1929], 2153. — *B.* Beim Erhitzen von Indigo mit Benzoesäureanhydrid und Zinkchlorid auf 200° (Höchster Farbw., D. R. P. 270943; *C.* **1914** I, 1043; *Frdl.* **11**, 298). Aus dem DESSOULAVYschen Körper (S. 373) durch Erhitzen für sich oder mit geschmolzenem Paraffin auf 300—380° (H. F., D. R. P. 254734; *C.* **1913** I, 358; *Frdl.* **10**, 1334). Aus nicht verküpbarem Höchster Gelb R (S. 373) durch Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,71) oder mit Zinkchlorid in siedendem Nitrobenzol (H. F., D. R. P. 270943). Aus verküpbarem Höchster Gelb R (s. o.) beim Kochen mit Xylol (H. F., D. R. P. 247154; *C.* **1912** II, 76; *Frdl.* **10**, 403). — Orangegelbe Krystalle. F: 285° (H. F., D. R. P. 270943). Ziemlich leicht löslich in heißem Xylol, Nitrobenzol und Anilin, schwer in Alkohol, Äther, Benzol und Pyridin, unlöslich in Wasser sowie in konz. Salzsäure (H. F., D. R. P. 247154). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe; gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure eine Wolle und Seide gelb färbende Sulfonsäure (H. F., D. R. P. 247154). Färbt aus blauvioletter Küpe gelb (H. F., D. R. P. 247154).

Indigogelb 3 G, Indigogelb 3 G Ciba, Cibagelb $C_{23}H_{12}O_2N_2$. Besitzt nach DE DIESBACH, DE BIE, RUBLI (*Helv.* **17** [1934], 127) die Konstitution III, nach HOPE, RICHTER (*Soc.* **1932**, 2785) die Konstitution IV; vgl. a. POSNER, HOFMEISTER, *B.* **59** [1926], 1827. — *B.* Durch Erhitzen von Indigo mit Benzoylchlorid und etwas Kupferpulver in Nitrobenzol auf 150—160° oder mit Benzotrichlorid und etwas Kupferpulver in Nitrobenzol auf 135—145° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 259145; *C.* **1913** I, 1743; *Frdl.* **11**, 292; ENGI, *Z. ang. Ch.* **27**, 144; WUTH, *Ch. Z.* **35**, 667). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 275—276° (G. f. ch. I. B.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in heißem Nitrobenzol mit gelber Farbe (G. f. ch. I. B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure unverändert mit tiefbrauner Farbe, in rauchender Schwefelsäure (unter Sulfonierung) mit dunkelgelbbrauner Farbe (G. f. ch. I. B., D. R. P. 259145). — Überführung in rotstichiger färbende Küpenfarbstoffe (vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1323) durch Halogenierung: G. f. ch. I. B., D. R. P. 246837; *C.* **1912** I, 1938; *Frdl.* **10**, 400; durch Halogenierung und nachfolgende Reduktion: G. f. ch. I. B., D. R. P. 257973; *C.* **1913** I, 1316; *Frdl.* **11**, 289. Überführung in Wollfarbstoffe durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure: Höchster Farbw., D. R. P. 267384; *C.* **1914** I, 91; *Frdl.* **11**, 299. Färbt Baumwolle, Wolle und Seide aus der blauroten Küpe gelb (*Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1322); zur Verwendung als Farbstoff vgl. a. Höchster Farbw., D. R. P. 247155, 248250, 312601; *C.* **1912** II, 76; **1919** IV, 150; *Frdl.* **11**, 300, 301; **13**, 463.

Verbindung $C_{30}H_{16}O_4N_2Cl_2$(?)[1]. *B.* Beim Erhitzen von Indigo mit [2-Chlor-benzoesäure]-anhydrid und Zinkchlorid auf 150—155° oder mit 2-Chlor-benzoylchlorid und Zinkchlorid auf Siedetemperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 250744, 279196; *C.* **1912** II, 1244; **1914** II, 1136; *Frdl.* **11**, 297; **12**, 268). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 340°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; unlöslich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung (H. F., D. R. P. 250744).

Verbindung $C_{32}H_{22}O_4N_2$(?)[1]. *B.* Beim Erhitzen von Indigo mit p-Toluylsäureanhydrid und Zinkchlorid auf 170° (Höchster Farbw., D. R. P. 250744; *C.* **1912** II, 1244; *Frdl.* **11**,

[1]) Entspricht wahrscheinlich dem nicht verküpbaren Höchster Gelb R (S. 373).

297). — Gelbliche Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 330°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Unlöslich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung.

Verbindung $C_{32}H_{22}O_6N_4$(?)[1]. *B.* Durch Erhitzen von Indigo mit (nicht näher beschriebenem) [3-Methoxy-benzoesäure]-anhydrid und Zinkchlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 270943; *C.* **1914** I, 1043; *Frdl.* **11**, 298). — F: 290°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,71) einen roten Küpenfarbstoff.

Verbindung $C_{32}H_{22}O_6N_4$(?)[1]. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Indigo mit (nicht näher beschriebenem) Anissäureanhydrid und Zinkchlorid auf 150—155° (Höchster Farbw., D. R. P. 250744; *C.* **1912** II, 1244; *Frdl.* **11**, 297). — Hellgelbe Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 320°. Sehr schwer löslich in Xylol, ziemlich leicht in Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Unlöslich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung.

Funktionelle Derivate des Indigos.

Indigo-monoimid $C_{16}H_{11}ON_3 = C_6H_4<{CO \atop NH}>C:C<{C(:NH) \atop NH}>C_6H_4$. *B.* Das Zinksalz entsteht beim Schmelzen von Indigo mit Zinkchlorid-Ammoniak bei 200° (MADELUNG, *B.* **46**, 2261) und beim Behandeln der grünen Additionsverbindung aus Indigo und Natriumäthylat mit Zinkhydroxyd-Ammoniak in verd. Alkohol (BINZ, LANGE, *B.* **46**, 1692); man erhält freies Indigo-monoimid durch Auflösen der Zinkverbindung in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung und Behandeln der Lösung mit Luft (M., *B.* **46**, 2262) oder durch Behandeln der Zinkverbindung mit verd. Schwefelsäure, Auflösen des Sulfats in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung und Behandeln der Lösung mit Luft (B., L., *B.* **46**, 1695). Vgl. a. die Angaben bei Indigo-monoxim, *Hptw. S. 425.* — Dunkelblaue, mikroskopische Nadeln (aus Xylol), Nadeln mit 1 $C_2H_4O_2$ (aus 50%iger Essigsäure). Sublimiert beim Erhitzen unter Zersetzung; der Dampf ist nach BINZ, LANGE blauviolett, nach MADELUNG rotviolett. Schwer löslich in Alkohol mit blauvioletter Farbe; leicht löslich in alkoh. Ammoniak oder Natronlauge oder alkoh. Säuren mit blauer Farbe (B., L.). — Geht beim Kochen mit verd. Essigsäure oder beim Erhitzen der Salze mit Wasser in Indigo über (M.). Wird beim Erhitzen mit Anilin auf 140° unter Braunfärbung zersetzt (B., L.). — $C_{16}H_{11}ON_3 + HCl$. Undeutlich krystallinisches, blaues Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in alkoh. Ammoniak (B., L.). — Sulfat. Schwer löslich in Wasser (B., L.). — $Zn(C_{16}H_{10}ON_3)_2$. Blaugrünes, amorphes Pulver (aus Aceton) (B., L.). Läßt sich nicht umkrystallisieren.

Indigo-diimid $C_{16}H_{12}N_4 = C_6H_4<{C(:NH) \atop NH}>C:C<{C(:NH) \atop NH}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4<{C(:NH) \atop N}>C\cdot C<{C(NH_2) \atop NH}>C_6H_4$. *B.* Beim Verschmelzen von Indigo mit Zinkchlorid-Ammoniak bei 260° (MADELUNG, *B.* **46**, 2263). In geringer Menge beim Erhitzen von Indigo-monoimid mit alkoh. Ammoniak auf 100° unter Druck (M., *B.* **46**, 2263). Beim Behandeln von 3-Amino-indol (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 636) mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung (M., *A.* **405**, 93) und von salzsaurem 3.3'-Diamino-diindolyl-(2.2') (Syst. No. 3751) mit Ferrichlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (M., *A.* **405**, 83). — Blaue Nadeln (aus Benzol). F: 215° (Zers.) (M., *A.* **405**, 80, 84). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit blauer Farbe, sehr schwer löslich in Ligroin; löslich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (M., *A.* **405**, 79, 84). — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Ammoniak ab (M., *A.* **405**, 80). Zersetzt sich beim Aufbewahren der Lösungen (M., *A.* **405**, 80). Liefert beim Erwärmen mit Bleidioxyd und Benzol Dehydroindigo-diimid (S. 389) (M., *A.* **405**, 85). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder Zinnchlorür und Salzsäure 3.3'-Diamino-diindolyl-(2.2') (M., *A.* **405**, 85). Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Wasser oder beim Eintragen in geschmolzene Oxalsäure Indigo (M., *A.* **405**, 86). Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Alkohol das Hydrochlorid des Indigo-dioxims (M., *A.* **405**, 86). — $C_{16}H_{12}N_4 + HCl + 1^1/_2H_2O$. Dunkelviolette Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig mit violetter Farbe (M., *A.* **405**, 83, 84). Läßt sich nicht umkrystallisieren. — Acetat $C_{16}H_{12}N_4 + C_2H_4O_2$. Dunkelblaue Prismen (aus Aceton + Eisessig). F: 175° (M., *A.* **405**, 85). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in verd. Essigsäure, sehr schwer in Natriumacetat enthaltendem Eisessig.

Indigo-dioxim $C_{16}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4<{C(:N\cdot OH) \atop NH}>C:C<{C(:N\cdot OH) \atop NH}>C_6H_4$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Indigo-diimid und Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Alkohol (MADELUNG, *A.* **405**, 86). — Blau, amorph. Leicht löslich in Alkohol und Aceton mit violetter Farbe, ziemlich schwer in Benzol und Toluol. — Geht beim Erhitzen in eine bis 350° nicht schmelzende, in allen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung über. — $C_{16}H_{12}O_2N_4 + HCl$. — Acetat $C_{16}H_{12}O_2N_4 + C_2H_4O_2$. Braunviolette Nadeln (aus Aceton). F: 167—168°.

[1]) Entspricht wahrscheinlich dem nicht verküpbaren Höchster Gelb R (S. 373).

1-Methyl-indigo $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<{CO \atop NH}>C:C<{CO \atop N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Indoxyl und (nicht näher beschriebenem) N-Methyl-indoxyl in alkoh. Ammoniak mit Luft (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2077). Aus Indoxyl und N-Methyl-isatin-α-anil in Eisessig + Acetanhydrid in der Wärme (E., F.). — Dunkelblaue, kupferglänzende Nadeln (aus Benzol). Sublimiert beim Erhitzen unter teilweiser Zersetzung. Absorptionsspektrum in Xylol: E., F. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau.

1.1'-Dimethyl-indigo $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<{CO \atop N(CH_3)}>C:C<{CO \atop N(CH_3)}>C_6H_4$ *(S. 425). B.* Beim Einleiten von Luft in eine Lösung von N-Methyl-O-acetyl-indoxyl in warmem wäßrig-alkoholischem Ammoniak (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2075). Durch Einw. von Schwefelammonium auf N-Methyl-isatin-α-anil in warmem verdünntem Alkohol (E., F., *B.* **45**, 2076). — Kupferglänzende Nadeln (aus Petroläther), Tafeln oder Nadeln (aus Benzol beim Verdunsten). F: 182°; sublimiert bei höherer Temperatur unter Bildung eines violettroten Dampfes. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Ligroin; die Lösung in Benzol ist grün. Absorptionsspektrum in Xylol: E., F. Löslich in verd. Mineralsäuren mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe. Wird der Lösung in Benzol durch Schütteln mit konz. Salzsäure vollständig entzogen. — Löst sich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung unter Bildung von N.N'-Dimethyl-indigweiß (S. 176). Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung eines indolartig riechenden Produkts.

1.1'-Diacetyl-indigo $C_{20}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4<{CO \atop N(CO\cdot CH_3)}>C:C<{CO \atop N(CO\cdot CH_3)}>C_6H_4$ *(S. 426). B.* Bei der Oxydation von N-Acetyl-indoxyl mit Permanganat in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur (VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B.* **52**, 326). — F: 245–250° (Zers.). — Gibt bei kurzem Kochen mit Chlorwasserstoff-Eisessig Indigo. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in siedendem Aceton oder mit Chromtrioxyd in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur N-Acetyl-anthranilsäure.

1.1'-Diamino-indigo(?) $C_{16}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4<{CO \atop N(NH_2)}>C:C<{CO \atop N(NH_2)}>C_6H_4$(?). *B.* Das Zinksalz entsteht beim Schütteln von 1.1'-Bis-phenylhydrazino-indigo (ALBERT, *A.* **416**, 275) und von 1.1'-Bis-β-naphthylhydrazino-indigo (A., HURTZIG, *B.* **52**, 541) mit Zinkstaub und Natronlauge in Leuchtgas-Atmosphäre und Behandlung des Reduktionsprodukts mit Luft. — Das Zinksalz wird durch Behandlung mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung und Einw. von Luft auf das Reduktionsprodukt in Indigo übergeführt (A.). Bei der Einw. von verd. Salzsäure auf das Zinksalz entsteht 1.1'-Imino-indigo (Syst. No. 3888) (A.). — Zinksalz. Blaue Blättchen (A.).

1.1'-Bis-phenylhydrazino-indigo $C_{28}H_{22}O_2N_6 = \left[C_6H_4<{CO \atop N(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)}>C=\right]_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{21}H_{19}O_3N_3S$ (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 455) beim Behandeln mit kalter verdünnter Natronlauge (ALBERT, *A.* **416**, 261). — Orangerote Tafeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 237–240°. Schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in heißem Schwefelkohlenstoff und in heißem Wasser. Löslich in alkoh. Alkalilaugen mit dunkelblauroter Farbe. — Liefert durch Reduktion mit Schwefelammonium in Alkohol + Benzol und Behandlung des Reduktionsprodukts mit Luft Indigo, mit Zinkstaub und verd. Natronlauge in Leuchtgas-Atmosphäre und nachfolgende Oxydation mit Luft das Zinksalz des 1.1'-Diamino-indigos(?) (A., *A.* **416**, 274). Gibt beim Kochen mit starker Natronlauge und Behandeln der entstandenen Natriumverbindung mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge je nach den Mengenverhältnissen 1.1'-Bis-[β-benzoyl-β-phenyl-hydrazino]-indigo oder eine Verbindung $C_{56}H_{38}O_6N_6$ (s. u.) als Hauptprodukt (A., *A.* **416**, 264, 267). Gibt beim Erwärmen mit Anilin und Anilinhydrochlorid das Dianil (S. 378), mit Phenylhydrazin und Phenylhydrazinhydrochlorid das Bis-phenylhydrazon (S. 378) (A., *A.* **416**, 262, 263). — Sulfat. Dunkelbraun, krystallinisch. Wird durch Wasser hydrolysiert.

Verbindung $C_{56}H_{38}O_6N_6$, vielleicht $\left\{C_6H_4<{C(O\cdot CO\cdot C_6H_5) \atop N[:N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5]}>C=\right\}_2$. *B.* Durch Kochen von 0,5 g 1.1'-Bis-phenylhydrazino-indigo mit 20 cm³ 8n-Natronlauge und Behandeln der entstandenen roten Natriumverbindung mit weiteren 10 cm³ 8n-Natronlauge und 7 cm³ chlorwasserstoffhaltigem Benzoylchlorid (ALBERT, *A.* **416**, 267). — Gelbe bis gelbbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 159°. — Liefert bei Behandlung mit Phenylhydrazin 1.1'-Bis-[β-benzoyl-β-phenyl-hydrazino]-indigo-bis-phenylhydrazon (S. 378).

1.1'-Bis-[4-brom-phenylhydrazino]-indigo $C_{28}H_{20}O_2N_6Br_2$ = $\left[C_6H_4{<}^{CO}_{N(NH\cdot NH\cdot C_6H_4Br)}{>}C=\right]_2$. *B.* Beim Verreiben von 1-Oxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 455) mit 4-Brom-phenylhydrazin und Eisessig und Behandeln des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Natronlauge (ALBERT, *A.* **416**, 273). — Orangegelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 247° (Zers.).

1.1'-Bis-[β-methyl-β-phenyl-hydrazino]-indigo $C_{30}H_{26}O_2N_6$ = $\left\{C_6H_4{<}^{CO}_{N[NH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]}{>}C=\right\}_2$. *B.* Durch Verreiben von 1-Oxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin mit α-Methyl-phenylhydrazin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Natronlauge (ALBERT, *A.* **416**, 269). — Gelbe bis gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 202°. Die gelbbraune alkoholische Lösung färbt sich bei Zusatz von alkoh. Kalilauge dunkelgrün, bei Zusatz von Wasser wieder gelbbraun. — Gibt beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kaliumäthylat-Lösung die Verbindung $C_{32}H_{30}O_2N_6$ (s. u.). Liefert beim Kochen mit 10n-Natronlauge und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid in der Kälte die Verbindung $C_{44}H_{34}O_4N_6$ (s. u.).

Verbindung $C_{32}H_{30}O_2N_6$, vielleicht $\left\{C_6H_4{<}^{C(O\cdot CH_3)}_{N[:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]}{>}C=\right\}_2$. *B.* Beim Behandeln von 1.1'-Bis-[β-methyl-β-phenyl-hydrazino]-indigo mit Dimethylsulfat und Kaliumäthylat-Lösung (ALBERT, *A.* **416**, 270). — Braunrote bis tiefschwarze Tafeln (aus Ligroin). F: 105° (unter Rotfärbung). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit blauroter Farbe.

Verbindung $C_{44}H_{34}O_4N_6$, vielleicht $\left\{C_6H_4{<}^{C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)}_{N[:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]}{>}C=\right\}_2$. *B.* Aus 1.1'-Bis-[β-methyl-β-phenyl-hydrazino]-indigo durch Kochen mit 10n-Natronlauge und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid in der Kälte (ALBERT, *A.* **416**, 271). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 150—151°. — Liefert beim Behandeln mit Phenylhydrazin und Phenylhydrazinhydrochlorid 1.1'-Bis-[β-methyl-β-phenyl-hydrazino]-indigo-bis-phenylhydrazon (S. 378).

1.1'-Bis-β-naphthylhydrazino-indigo $C_{36}H_{26}O_2N_6$ = $\left[C_6H_4{<}^{CO}_{N(NH\cdot NH\cdot C_{10}H_7)}{>}C=\right]_2$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{25}H_{21}O_3N_3S$ (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 455) mit kalter verdünnter Natronlauge (ALBERT, HURTZIG, *B.* **52**, 538). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 228° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser sowie in verd. Alkalien und Mineralsäuren. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur β-Naphthylamin und die Oxy-oxo-indolenin-Form des Isatins (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 348), die sich mit Phenylhydrazin in der Kälte zu Isatin-α-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 696), in der Wärme zu Isatin-β-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 354) umsetzt. Gleicht im übrigen chemischen Verhalten dem 1.1'-Bis-phenylhydrazino-indigo (S. 376). — Sulfat. Braune Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

Verbindung $C_{64}H_{42}O_6N_6$, vielleicht $\left\{C_6H_4{<}^{C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)}_{N[:N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_7]}{>}C=\right\}_2$. *B.* Analog der Verbindung $C_{56}H_{38}O_6N_6$ (S. 376) (ALBERT, HURTZIG, *B.* **52**, 540). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 166°. — Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Phenylhydrazinhydrochlorid auf 60—70° 1.1'-Bis-{benzoyl-β-[naphthyl-(2)]-hydrazino}-indigo-bis-phenylhydrazon.

1.1'-Bis-[β-benzoyl-β-phenyl-hydrazino]-indigo $C_{42}H_{30}O_4N_6$ = $\left\{C_6H_4{<}^{CO}_{N[NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5]}{>}C=\right\}_2$. *B.* Durch Kochen von 0,5 g 1.1'-Bis-phenylhydrazino-indigo mit 20 cm³ 10n-Natronlauge, Zufügen von weiteren 10 cm³ 10n-Natronlauge und Behandeln des Reaktionsgemisches mit 3—4 cm³ Benzoylchlorid in der Kälte (ALBERT, *A.* **416**, 264). — Krystallisiert aus Eisessig in roten Nadeln, aus Benzol in gelben Nadeln, die beim Trocknen im Vakuum oder bei 100° rot werden. F: 190°. Löslich in heißem Benzol. — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine dunkelblaurote Färbung.

1.1'-Bis-{β-benzoyl-β-[naphthyl-(2)]-hydrazino}-indigo $C_{50}H_{34}O_4N_6$ = $\left\{C_6H_4{<}^{CO}_{N[NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_7]}{>}C=\right\}_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ALBERT, HURTZIG, *B.* **52**, 539). — Gelbe, im auffallenden Licht hellrote Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Benzol). F: 184°.

1.1'-Bis-phenylhydrazino-indigo-dianil $C_{40}H_{32}N_8 = \left[C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<C(:N\cdot C_6H_5)}{<N(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)}>C=\right]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von 1.1'-Bis-phenylhydrazino-indigo mit Anilin und Anilinhydrochlorid (ALBERT, *A.* **416**, 262). — Hellrot. — $C_{40}H_{32}N_8 + 2HCl$. Stahlblaue Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 240°.

1.1'-Bis-[4-brom-phenylhydrazino]-indigo-dianil $C_{40}H_{30}N_8Br_2 = \left[C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<C(:N\cdot C_6H_5)}{<N(NH\cdot NH\cdot C_6H_4Br)}>C=\right]_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ALBERT, *A.* **416**, 273). — $C_{40}H_{30}N_8Br_2 + 2HCl$. Schwarzblaue, mikroskopische Tafeln (aus Eisessig). F: 227—231° (Zers.).

1.1'-Bis-phenylhydrazino-indigo-bis-p-tolylimid $C_{42}H_{36}N_8 = \left[C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}{<N(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)}>C=\right]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ALBERT, *A.* **416**, 263). — Hydrochlorid. Grünblaue Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 218—223°.

1.1'-Bis-β-naphthylhydrazino-indigo-dianil $C_{48}H_{36}N_8 = \left[C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<C(:N\cdot C_6H_5)}{<N(NH\cdot NH\cdot C_{10}H_7)}>C=\right]_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ALBERT, HURTZIG, *B.* **52**, 539). — Rot. — $C_{48}H_{36}N_8 + 2HCl$. Weinrote Nadeln (aus Eisessig). F: 202°.

1.1'-Bis-phenylhydrazino-indigo-bis-phenylhydrazon $C_{40}H_{34}N_{10} = \left[C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{<N(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)}>C=\right]_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1.1'-Bis-phenylhydrazino-indigo mit Phenylhydrazin und Phenylhydrazinhydrochlorid (ALBERT, *A.* **416**, 263). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Die bei 100° getrocknete Substanz zersetzt sich bei 200—206°.

1.1'-Bis-[β-methyl-β-phenyl-hydrazino]-indigo-bis-phenylhydrazon $C_{42}H_{38}N_{10} = \left\{C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{<N[NH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]}>C=\right\}_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ALBERT, *A.* **416**, 270). Entsteht ferner bei der Einw. von Phenylhydrazin und Phenylhydrazinhydrochlorid auf die Verbindung $C_{44}H_{34}O_4N_6$ (S. 377) (A., *A.* **416**, 272). — Gelbbraune Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 165°.

1.1'-Bis-β-naphthylhydrazino-indigo-bis-phenylhydrazon $C_{48}H_{38}N_{10} = \left[C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{<N(NH\cdot NH\cdot C_{10}H_7)}>C=\right]_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1.1'-Bis-β-naphthylhydrazino-indigo mit Phenylhydrazin und Phenylhydrazinhydrochlorid (ALBERT, HURTZIG, *B.* **52**, 538). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 183°.

1.1'-Bis-[β-benzoyl-β-phenyl-hydrazino]-indigo-bis-phenylhydrazon $C_{54}H_{42}O_2N_{10} = \left\{C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{<N[NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5]}>C=\right\}_2$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin und Phenylhydrazinhydrochlorid auf 1.1'-Bis-[β-benzoyl-β-phenyl-hydrazino]-indigo oder auf die Verbindung $C_{56}H_{38}O_6N_6$ (S. 376) bei 50° (ALBERT, *A.* **416**, 265, 268). — Hellgelbe Tafeln mit $2H_2O$ (aus Alkohol). Die Krystalle sintern bei 130°, schmelzen bei 140—145° und zersetzen sich bei 186—189°; die feingepulverte Substanz zersetzt sich bei ca. 189°.

1.1'-Bis-{β-benzoyl-β-[naphthyl-(2)]-hydrazino}-indigo-bis-phenylhydrazon $C_{62}H_{46}O_2N_{10} = \left\{C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{<N[NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_7]}>C=\right\}_2$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin und Phenylhydrazinhydrochlorid auf 1.1'-Bis-{β-benzoyl-β-[naphthyl-(2)]-hydrazino}-indigo oder auf die Verbindung $C_{64}H_{42}O_6N_6$ (S. 377) (ALBERT, HURTZIG, *B.* **52**, 540). — Gelbe Krystalle mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich von 107° an, schmilzt bei 140—142°.

Substitutionsprodukte des Indigos.

5-Chlor-indigo $C_{16}H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel (*S. 426*). Bromierung in Nitrobenzol: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 195085, 198816; *C.* **1908** I, 1230; II, 215; *Frdl.* **9**, 526, 528; in 93%iger Schwefelsäure: BAYER & Co., D.R.P. 226611; *C.* **1910** II, 1260; *Frdl.* **10**, 387.

4.4'-Dichlor-indigo $C_{16}H_8O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 426*). Liefert beim Behandeln mit Chlor in Nitrobenzol unter Eiskühlung ein Gemisch von Tri- und Tetrachlor-indigo (BASF, D.R.P. 234961; *C.* **1911** II, 117; *Frdl.* **10**, 390). Beim Bromieren in 93%iger Schwefelsäure unter Eiskühlung entsteht 4.4'-Dichlor-5.5'-dibrom-indigo (BASF, D.R.P. 234961). Chlorierung zu Pentachlor-indigo und Bromierung zu Dichlor-tetrabrom-indigo: BASF, D.R.P. 235631; *C.* **1911** II, 245; *Frdl.* **10**, 391.

1.1'-Dimethyl-5.5'-dichlor-indigo $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-5-chlor-isatin-[4-chlor-anil]-(2) (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 358) mit Schwefelammonium in warmem verdünntem Alkohol (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2078). — Dunkelblaue Nadeln (aus Aceton). Leicht löslich in Benzol mit blaugrüner Farbe. Unlöslich in verd. Salzsäure. Über das Absorptionsspektrum vgl. E., F.

4.7.4'.7'-Tetrachlor-indigo $C_{16}H_6O_2N_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 427)*. Über das Absorptionsspektrum in Xylol und Benzoesäuremethylester vgl. GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2368. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure 4.7-Dichlor-isatin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Färbt violettstichig blau.

5.6.5'.6'-Tetrachlor-indigo $C_{16}H_6O_2N_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von [4.5-Dichlor-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton mit Soda-Lösung bei 30—40° (Höchster Farbw., D.R.P. 254467; *C.* **1913** I, 199; *Frdl.* **11**, 289). — Färbt aus der Küpe rotstichig violett.

5.7.5'.7'-Tetrachlor-indigo $C_{16}H_6O_2N_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 427)*. *B.* Aus 4.6-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) durch Einw. von Acetanhydrid, Verseifen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge und nachfolgende Oxydation mit Luft (OBERREIT, *C. r.* **150**, 282; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1317). Aus dem Natriumsalz der 5.7-Dichlor-indoxylsäure bei Einw. von Wasser und Luft (BASF, D.R.P. 226689; *C.* **1910** II, 1257; *Frdl.* **10**, 351). Bei Einw. von Chlor auf Indigo in Sulfurylchlorid (BASF, D.R.P. 226319; *C.* **1910** II, 1107; *Frdl.* **9**, 1191). Aus 5.7.5'.7'-Tetrachlor-dehydroindigo-diacetat (Syst. No. 3637) durch Reduktion oder beim Behandeln mit Na_2SO_3 oder $NaHSO_3$ und nachfolgenden Erwärmen mit Salzsäure (BASF, D.R.P. 237262; *C.* **1911** II, 579; *Frdl.* **10**, 364). — Krystalle (aus Benzoesäuremethylester). Über das Absorptionsspektrum in Xylol und Benzoesäuremethylester vgl. GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2365. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure 5.7-Dichlor-isatin (G., S.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (G., S.). — Ist als Farbstoff unter dem Namen Brillantindigo B im Handel (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1317).

4.5.6.7.4'.5'.6'.7'-Oktachlor-indigo $C_{16}H_2O_2N_2Cl_8 = C_6Cl_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}{>}C{:}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}{>}C_6Cl_4$. *B.* Beim Durchleiten von Luft durch eine siedende Lösung von 1-Acetyl-4.5.6.7-tetrachlor-indoxylsäure in verd. Ammoniak (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* **48**, 490). — Krystalle (aus Nitrobenzol, Dimethylanilin oder Benzoesäuremethylester) oder purpurrotes, kupferglänzendes, amorphes Pulver. Sublimiert bei 360° im Luftstrom unter teilweiser Zersetzung in grünen, mit wachsender Schichtdicke roten oder blauen Tafeln (O., N.). Löslich in Anilin, schwer in kaltem Nitrobenzol mit grüner, leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Dimethylanilin mit blauer Farbe (O., N.); die Lösung in Xylol ist blau im durchfallenden, violett im auffallenden Licht (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2369). Über das Absorptionsspektrum in Xylol und in Benzoesäuremethylester vgl. G., S. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure 4.5.6.7-Tetrachlor-isatin (G., S.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün (O., N.; G., S.). — Färbt aus der Küpe in blauvioletten Tönen; die Leukoverbindung ist sehr schwer löslich (G., S.).

5-Brom-indigo $C_{16}H_9O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel *(S. 427)*. Darstellung einer technisch brauchbaren Küpe: Höchster Farbw., D.R.P. 251570; *C.* **1912** II, 1412; *Frdl.* **11**, 332.

4.4'-Dibrom-indigo $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) bei mehrstündigem Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat, Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender Natronlauge und nachfolgender Oxydation mit Luft (FRIEDLAENDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 32). — Kupferglänzende, blaue Nadeln (aus Chloroform). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in warmen höhersiedenden Lösungsmitteln. Die Lösungen sind dichroitisch rot und blau. Über das Absorptionsspektrum im Tetrachloräthan vgl. FR., BR., D., *A.* **388**, 28. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

5.7-Dibrom-indigo $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Umsetzen von 5.7-Dibrom-isatinchlorid mit Indoxyl in Benzol (FRIEDLAENDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 39). — Blaue Nadeln (aus Nitrobenzol).

5.5′-Dibrom-indigo $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 427)*. *B.* Beim Erhitzen von (nicht näher beschriebenem) 5-Brom-2-amino-acetophenon mit Schwefel in Chinolin (Höchster Farbw., D.R.P. 273340; *C.* **1914** I, 1793; *Frdl.* **12**, 265). Aus 4-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat, Verseifen des Reaktionsprodukts und nachfolgende Oxydation mit Luft (Friedlaender, Bruckner, Deutsch, *A.* **388**, 34). Aus 5.5′-Dibrom-dehydroindigo-diacetat (Syst. No. 3637) durch Reduktion (BASF, D.R.P. 237262; *C.* **1911** II, 579; *Frdl.* **10**, 364). — Blätter (aus Nitrobenzol). Über das Absorptionsspektrum der Lösung in Tetrachloräthan vgl. Fr., Br., D., *A.* **388**, 28. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung „Dibrom-anhydro-isatin-α-anthranilid" (S. 370) (H. F., D.R.P. 281050; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 260). Liefert beim Behandeln mit Chlor in Eisessig nicht näher beschriebenen Mono- und Dichlor-5.5′-dibrom-dehydroindigo (BASF, D.R.P. 239314; *C.* **1911** II, 1395; *Frdl.* **10**, 367). Überführung in Monochlordibromindigo durch Einleiten von Chlor in eine Suspension in Sulfurylchlorid: BASF, D.R.P. 226319; *C.* **1910** II, 1107; *Frdl.* **9**, 1191. Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Brom in der Kälte ein Tetrabromid (s. u.) (Höchster Farbw., D.R.P. 224809; *C.* **1910** II, 704; *Frdl.* **10**, 370). Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Brom auf 40—60° (H. F., D.R.P. 224809) oder mit Brom und verdünnter oder konzentrierter Schwefelsäure auf ca. 45° (H. F., D.R.P. 230596, 242030; *C.* **1911** I, 524; **1912** I, 304, *Frdl.* **10**, 374, 377) 5.7.5′.7′-Tetrabrom-indigo-dibromid. Wird in 4.5.7.5′.7′-Pentabrom-indigo-perbromid übergeführt durch Erhitzen mit Brom auf 100—120° (H. F., D.R.P. 224809) sowie durch Einw. von Brom in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (H. F., D.R.P. 228960, 229351, 229352; *C.* **1911** I, 107, 183; *Frdl.* **10**, 383, 384, 385) oder in Chlorsulfonsäure (H. F., D.R.P. 231407; *C.* **1911** I, 769; *Frdl.* **10**, 386). Beim Behandeln mit Brom in warmer konzentrierter Schwefelsäure (H. F., D.R.P. 228960, 229352) oder in Gegenwart von Halogenüberträgern, z. B. Jod (H. F., D.R.P. 236902; *C.* **1911** II, 408; *Frdl.* **10**, 375) erhält man 4.5.7.4′.5′.7′-Hexabrom-indigo-perbromid. Die Einw. von absol. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure unter Kühlung führt zu 5.5′-Dibrom-7.7′-dinitro-indigo (BASF, D.R.P. 242149; *C.* **1912** I, 305; *Frdl.* **10**, 397). — Verfahren zur Darstellung technisch brauchbarer Küpen: Höchster Farbw., D.R.P. 251569, 251570; *C.* **1912** II, 1411, 1412; *Frdl.* **11**, 331, 332; BASF, D.R.P. 265536; *C.* **1913** II, 1532; *Frdl.* **11**, 323. — Tetrabromid. Dunkelgrünes Pulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (H. F., D.R.P. 224809).

Benzoylierungsprodukt des 5.5-Dibrom-indigos $C_{30}H_{16}O_4N_2Br_2$(?)[1]. *B.* Aus 5.5′-Dibrom-indigo beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid und Zinkchlorid auf 180—200° (Höchster Farbw., D.R.P. 250744; *C.* **1912** II, 1244; *Frdl.* **11**, 297) oder beim Kochen mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid (H. F., D.R.P. 279196; *C.* **1914** II, 1136; *Frdl.* **12**, 268). — Gelbe Krystalle (aus Xylol, Chlorbenzol oder Nitrobenzol). F: 340° (H. F., D.R.P. 250744). — Einw. von konz. Schwefelsäure: H. F., D.R.P. 270943; *C.* **1914** I, 1043; *Frdl.* **11**, 298. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (H. F., D.R.P. 250744). Unlöslich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung (H. F., D.R.P. 250744).

Verbindung aus 5.5′-Dibrom-indigo und p-Toluylsäureanhydrid $C_{32}H_{20}O_4N_2Br_2$(?)[1]. Gelb. Schmilzt oberhalb 330° (H. F., D.R.P. 250744). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

6.6′-Dibrom-indigo, antiker Purpur $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 428)*. *B.* Beim Kochen von N(oder O)-Acetyl-6-brom-indoxyl (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 214) mit verd. Natronlauge und nachfolgenden Oxydieren mit Luft (Friedlaender, Bruckner, Deutsch, *A.* **388**, 37). Beim Behandeln von diazotiertem 6.6′-Diamino-indigo mit Kupferbromür (Grandmougin, Seyder, *B.* **47**, 2371). — Krystalle (aus Benzoesäuremethylester). Über das Absorptionsspektrum in Xylol und Benzoesäuremethylester vgl. G., S.; Absorptionsspektrum in Tetrachloräthan: F., B., D.

1.1′-Dimethyl-6.6′-dibrom-indigo $C_{18}H_{12}O_2N_2Br_2$ = $C_6H_3Br<\frac{CO}{N(CH_3)}>C:C<\frac{CO}{N(CH_3)}>C_6H_3Br$. *B.* Aus 1-Methyl-6-brom-3-acetoxy-indol bei vorsichtiger Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgender Oxydation mit Kaliumferricyanid (Ettinger, Friedlaender, *B.* **45**, 2080). — Kupferglänzende Nadeln (aus Xylol). Ziemlich schwer löslich in Xylol; die Lösungen in Xylol und Chinolin sind grünstichig blau. Über das Absorptionsspektrum in Xylol vgl. E., F.

7.7′-Dibrom-indigo $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 7-Brom-isatin mit Phosphorpentachlorid und Behandeln der Reaktions-Lösung mit Schwefelwasserstoff (Friedlaender, Bruckner, Deutsch, *A.* **388**, 39). —

[1]) Diese Verbindungen entsprechen wahrscheinlich dem nicht verküpbaren Höchster Gelb R (S. 373).

Kupferglänzende Nadeln (aus Chloroform). Löslich in Chloroform mit violettblauer, in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grünstichig blauer Farbe. Über das Absorptionsspektrum in Tetrachloräthan vgl. Fr., B., D., *A.* **388**, 28.

4.4'-Dichlor-5.5'-dibrom-indigo $C_{16}H_6O_2N_2Cl_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Brom auf 4.4'-Dichlor-indigo in 93%iger Schwefelsäure bei höchstens 5° (BASF, D.R.P. 234961; *C.* **1911** II, 117; *Frdl.* **10**, 390). — Grünstichig blaues Pulver. Sublimiert beim Erhitzen unter Zersetzung (Grandmougin, Seyder, *B.* **47**, 2367). Löslich in Alkohol mit grüner, in Äther mit blauer und roter, in Nitrobenzol mit violetter, in Benzoesäuremethylester mit grünblauer Farbe, schwer löslich in Xylol mit grünblauer und violetter Farbe (G., S.). Über das Absorptionsspektrum in Xylol und Benzoesäuremethylester vgl. G., S. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure 4-Chlor-5-brom-isatin (G., S.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau (G., S.). — Findet unter der Bezeichnung Brillantindigo 4 G Verwendung als Farbstoff (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1319).

5.7.5'-Tribrom-indigo $C_{16}H_7O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 428)*. *B.* Aus Indigo durch Behandeln mit Brom in konz. Schwefelsäure, zuerst unter Kühlung, dann bei 30—40° (Bayer & Co., D.R.P. 223544, 228137; *C.* **1910** II, 353, 1642; *Frdl.* **9**, 1190; **10**, 388) oder durch Erhitzen mit Brom in Gegenwart indifferenter Salze, z. B. Kochsalz, auf 170° (BASF, D.R.P. 224204; *C.* **1910** II, 523; *Frdl.* **10**, 389).

5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo $C_{16}H_6O_2N_2Br_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 429)*. *B.* Aus 4.6-Dibrom-phenylglycin-carbonsäure-(2) bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat, Verseifen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und folgender Oxydation durch Luft (Ullmann, Kopetschni, *B.* **44**, 430). Aus Indigo beim Erhitzen mit Brom auf 170° oder mit Kochsalz und Brom auf 210° (BASF, D.R.P. 224204; *C.* **1910** II, 523; *Frdl.* **10**, 389), beim Behandeln mit Brom in konz. Schwefelsäure, zuerst unter Kühlung, dann bei 45° (Bayer & Co., D.R.P. 223544, 228137; *C.* **1910** II, 353, 1642; *Frdl.* **9**, 1190; **10**, 388) oder in Chlorsulfonsäure unter Kühlung (Höchster Farbw., D.R.P. 225227; *C.* **1910** II, 933; *Frdl.* **10**, 382) oder in Sulfurylchlorid bei —10° bis 0° (BASF, D.R.P. 229304; *C.* **1911** I, 183; *Frdl.* **10**, 390). Das Dibromid (s. u.) entsteht aus 5.5'-Dibrom-indigo beim Erwärmen mit überschüssigem Brom für sich auf 40—60° (H. F., D.R.P. 224809; *C.* **1910** II, 704; *Frdl.* **10**, 370) oder in Schwefelsäure (D: 1,59) (H. F., D.R.P. 230596; *C.* **1911** I, 524; *Frdl.* **10**, 374) oder konz. Schwefelsäure auf ca. 45° (H. F., D.R.P. 242030; *C.* **1912** I, 304; *Frdl.* **10**, 377); man behandelt das Dibromid mit konz. Schwefelsäure, $NaHSO_3$ oder Pyridin (H. F., D.R.P. 224810; *C.* **1910** II, 706; *Frdl.* **10**, 380) oder mit Kaliumjodid-Lösung (H. F., D.R.P. 230596). Tetrabromindigo erhält man auch beim Behandeln von 5.7.5'.7'-Tetrabrom-dehydroindigo-diacetat (Syst. No. 3637) mit Reduktionsmitteln (BASF, D.R.P. 237262; *C.* **1911** II, 579; *Frdl.* **10**, 364). Aus diazotiertem 5.7.5'.7'-Tetrabrom-6.6'-diamino-indigo durch Erwärmen mit absol. Alkohol (Grandmougin, Seyder, *B.* **47**, 2373). — Blaue Krystalle (aus Benzoesäuremethylester). — Liefert bei weiterem Behandeln mit Brom und konz. Schwefelsäure bei 50—60° 4.5.7.5'.7'-Pentabrom-indigo-dibromid (H. F., D.R.P. 228960; *C.* **1911** I, 107; *Frdl.* **10**, 383), bei Einw. von Brom in rauchender Schwefelsäure unter Kühlen 4.5.7.4'.5'.7'-Hexabrom-indigo (H. F., D.R.P. 229351; *C.* **1911** I, 183; *Frdl.* **10**, 384). Gibt mit warmer Natronlauge oder Kalilauge ein dunkelgrünes Additionsprodukt (BASF, D.R.P. 219732; *C.* **1910** I, 1078; *Frdl.* **10**, 393; vgl. Ullmann, Kopetschni, *B.* **44**, 430), das in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich, gegen Wasser beständig ist und durch Mineralsäure zerlegt wird (BASF, D.R.P. 219732). — Herstellung eines Küpenpräparats: Wedekind & Co., D.R.P. 284888; *C.* **1915** II, 211; *Frdl.* **12**, 288. — Dibromid. Grünschwarze Krystalle. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (H. F., D.R.P. 224809). Färbt Baumwolle und Wolle aus der Küpe blau.

4.5.7.5'.7'-Pentabrom-indigo $C_{16}H_5O_2N_2Br_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von überschüssigem Brom auf Indigo, 5.5'-Dibrom-indigo, 5.7.5'-Tribrom-indigo oder 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure bei 50—60° und Behandeln des entstandenen Perbromids mit $NaHSO_3$ (Höchster Farbw., D. R. P. 228960; *C.* **1911** I, 107; *Frdl.* **10**, 383; vgl. H. F., D. R. P. 229351, 229352; *C.* **1911** I, 183; *Frdl.* **10**, 384, 385). An Stelle von Schwefelsäure läßt sich auch Chlorsulfonsäure anwenden (H. F., D. R. P. 231407; *C.* **1911** I, 769; *Frdl.* **10**, 386). Pentabromindigo entsteht auch, wenn man Indigo oder 5.5'-Dibrom-indigo unter anfänglichem Kühlen, schließlich bei 100—120°, auch bei Gegenwart

eines Halogenüberträgers (z. B. Jod), mit überschüssigem Brom behandelt und auf das entstandene Perbromid $NaHSO_3$ einwirken läßt (H. F., D. R. P. 224809, 224810, 236902; *C.* **1910** II, 704, 706; **1911** II, 408; *Frdl.* **10**, 370, 375, 380). — Dunkelblaues Pulver bezw. mikroskopische Nadeln (aus Nitrobenzol, Pyridin oder Xylol). Unlöslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Chloroform, leichter in siedendem Toluol und Xylol, ziemlich leicht in siedendem Nitrobenzol; die Lösungen sind blau und rot (Grandmougin, *B.* **43**, 938). Löslich in Anilin mit blauer Farbe (H. F., D. R. P. 228960). Über das Absorptionsspektrum in Chloroform und Xylol vgl. G. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig ein Gemisch von 5.7-Dibrom-isatin und 4.5.7-Tribrom-isatin (G.). Gibt mit warmen Alkalilaugen dunkelgrüne, in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr schwer lösliche Additionsverbindungen, die gegen Wasser beständig sind, durch Mineralsäuren jedoch sofort zerlegt werden (BASF, D. R. P. 219732; *C.* **1910** I, 1078; *Frdl.* **10**, 393). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (H. F., D. R. P. 228960), grünblau (G.). Färbt Baumwolle aus der gelben Küpe grünstichig blau (H. F., D. R. P. 228960; G.). — Perbromid. Grünlichschwarze Krystalle. Färbt in der Küpe grünstichig blau (H. F., D. R. P. 224809, 236902).

4.5.7.4′.5′.7′-Hexabrom-indigo $C_{16}H_4O_2N_2Br_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Bromieren von Indigo in Chlorsulfonsäure (Grandmougin, *B.* **43**, 939). Aus Indigo oder 5.5′-Dibrom-indigo durch langes Erhitzen mit überschüssigem Brom in konz. Schwefelsäure auf 55—60° (Höchster Farbw., D. R. P. 228960, 229352; *C.* **1911** I, 107, 183; *Frdl.* **10**, 383, 385) oder durch Behandeln mit 8—10 Tln. Brom bei Gegenwart von Jod oder Eisenbromid zuerst unter Kühlen, schließlich bei 80—120° und Zerlegen der entstandenen Perbromide mit $NaHSO_3$ (H. F., D. R. P. 236902, 236903; *C.* **1911** II, 408; *Frdl.* **10**, 375, 381). Beim Bromieren von 5.7.5′.7′-Tetrabrom-indigo in rauchender Schwefelsäure (H. F., D. R. P. 229351; *C.* **1911** I, 183; *Frdl.* **10**, 384). — Dunkelblaue, kupferglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Nitrobenzol und Xylol (G.). Über das Absorptionsspektrum in Chloroform und Xylol vgl. G. — Gibt bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 4.5.7-Tribrom-isatin (G.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün (G.). — Färbt Baumwolle aus goldgelber Küpe grünstichig blau (G.; H. F., D. R. P. 236902). Findet unter der Bezeichnung Indigo KG Anwendung als Farbstoff (vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 1315).

6.6′-Dijod-indigo $C_{16}H_8O_2N_2I_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 6.6′-Diamino-indigo und Behandeln des entstandenen Diazoniumsalzes mit Kaliumjodid (Grandmougin, Seyder, *B.* **47**, 2370). — Blauviolette Krystalle (aus Nitrobenzol oder Benzoesäuremethylester). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Jod. Unlöslich in Äther, schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Über das Absorptionsspektrum in Xylol und Benzoesäuremethylester vgl. G., S. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte blau, in der Hitze schmutziggrün.

5.5′-Dinitro-indigo $C_{16}H_8O_6N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 429*). *B.* Beim Behandeln von Indigo mit absoluter Salpetersäure in konz. Schwefelsäure erst bei —10° bis —5°, dann bei gewöhnlicher Temperatur (BASF, D. R. P. 242149; *C.* **1912** I, 305; *Frdl.* **10**, 397). Beim Behandeln von 5.5′-Dinitro-dehydroindigo-diacetat (Syst. No. 3637) mit Schwefelsäure (BASF). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, ziemlich schwer löslich in heißem Trichlorbenzol mit violettroter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$-Lösung die Leukoverbindung des 5.5′-Diamino-indigos.

S. 429, Z. 17 v. u. nach „Eisessig" füge zu „und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Luft".

5.5′-Dibrom-7.7′-dinitro-indigo $C_{16}H_6O_6N_4Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 5.5′-Dibrom-indigo (BASF, D. R. P. 242149; *C.* **1912** I, 305; *Frdl.* **10**, 397). — Schwarzbraunes Pulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter, in heißem Trichlorbenzol mit violettroter Farbe.

3. ***[Indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo, Indirubin, Indigrot*** $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 430*). *B.* Bei der Oxydation von O-Acetyl-indoxyl mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (Vorländer, v. Pfeiffer, *B.* **52**, 328). Zur Bildung aus Oxindol und Isatinchlorid vgl. Wahl, Bagard, *Bl.* [4] 7, 1100. Bei gemeinsamer Behandlung von Isatin-α-anil und Isatin mit Schwefelammonium (Martinet, *C. r.* **169**, 183). Beim Erwärmen von 1-Oxy-

3-benzoyloxy-2-thion-indolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 455) mit einer wäßr. Lösung von Natriumsulfid und Natriumdicarbonat (ALBERT, *B.* **48**, 482). Aus Oxindol und O-Methylisatin in Benzol + Acetanhydrid bei Gegenwart eines Tropfens konz. Schwefelsäure (W., B., *C. r.* **156**, 900; *Bl.* [4] **15**, 341). — Lichtabsorption des Dampfes: KOENIGSBERGER, KÜPFERER, *Ann. phys.* [4] **37**, 625. — Indirubin gibt bei der Oxydation mit Braunstein oder Kaliumpersulfat in 94%iger Schwefelsäure ein blauschwarzes Oxydationsprodukt, das aus orangegelber Küpe blaugrau bis blauschwarz färbt (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 280649; *C.* **1915** I, 106; *Frdl.* **12**, 266). Chlorierung und Bromierung in Eisessig + Natriumacetat: BASF, D. R. P. 237262; *C.* **1911** II, 579; *Frdl.* **10**, 364. Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin in Pyridin ein Monoxim (s. u.) (Höchster Farbw., D. R. P. 283726; *C.* **1915** I, 1238; *Frdl.* **12**, 269). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60—80° entsteht eine Sulfonsäure, deren Oxim (rote Krystalle) Wolle aus saurem Bad rot färbt (Höchster Farbw.). Beim Erhitzen mit konz. Natronlauge auf 150° erhält man Oxindol-aldehyd-(3)-[2-carboxy-anil] (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 400) (FRIEDLAENDER, SCHWENK, *B.* **43**, 1973). — Quantitative Bestimmung neben Indigo: BLOXAM, PERKIN, *Soc.* **97**, 1460.

2-Phenylimino-3-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-indolin, Indirubin-anil-(2) $C_{22}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 431*). *B.* Beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung von Oxindol-anil in kaltem Benzol (PUMMERER, *B.* **44**, 351). Beim Umsetzen von Isatin-α-anil mit Indoxylsäure bezw. Indoxyl in heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge in einer Leuchtgas-Atmosphäre (P., GÖTTLER, *B.* **43**, 1385). Aus 2-Anilino-indoxyl beim Umsetzen mit Indoxylsäure in heißer alkalischer Lösung und nachfolgenden Oxydieren mit Luft oder, neben Indigo, bei Einw. von heißer verdünnter Salzsäure, von siedender verdünnter Essigsäure oder Eisessig + Acetanhydrid oder von siedender Benzoesäure-Lösung (P., G., *B.* **43**, 1383, 1384). — Metallglänzende, violette Tafeln mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). F: 219—220° (P., G.). Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: P., G. Unlöslich in Petroläther, löslich in Äther, leicht löslich in Aceton und Benzol, sehr leicht in Pyridin (P., G.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung Isatin-α-anil und Isatin (P., G.). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure Isatin-α-phenylhydrazon (P., *B.* **44**, 348, 355). Liefert in heißer essigsaurer oder alkoholischer Lösung mit 3-Oxy-thionaphthen Oxindol-anil und [Thionaphthen-(2)]-[indol-(2)]-indigo, mit Indoxyl Oxindol-anil und Indigo (P., *B.* **44**, 347, 350, 354). — $C_{22}H_{15}ON_3 + HCl$. Blaue Nadeln. F: 245° (P., G., *B.* **43**, 1386). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure.

2-[4-Dimethylamino-phenylimino]-3-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-indolin, Indirubin-[4-dimethylamino-anil]-(2) $C_{24}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Umsetzung von Indoxylsäure mit salzsaurem N.N-Dimethyl-4-nitroso-anilin in Natriumdicarbonat-Lösung bei 15° und Oxydation des entstandenen Produkts vom Schmelzpunkt 105° (vgl. PUMMERER, GÖTTLER, *B.* **42**, 4274) mit Ferrocyanwasserstoffsäure (P., G., *B.* **43**, 1383). Beim Umsetzen von Isatin-α-[4-dimethylamino-anil] mit Indoxylsäure bezw. Indoxyl in heißer wäßrig-alkoholischer Lösung in einer Leuchtgas-Atmosphäre (PUMMERER, *B.* **44**, 354). — Blauviolette Tafeln (aus Benzol). F: 257—258° (P.). Sehr leicht löslich in Pyridin mit tiefblauer, sehr schwer in Benzol mit violettblauer, in Methanol mit braunvioletter Farbe (P.). — Gibt beim Erhitzen mit 1%iger Salzsäure die Verbindung $[C_{15}H_{11}O_2N_2]_x$ (s. u.) und Indirubin (P.). — Sulfat. Violettschwarze, metallglänzende Tafeln (aus verd. Schwefelsäure). F: 255—256° (Zers.) (P.). Wird durch Wasser zerlegt.

Verbindung $[C_{15}H_{11}O_2N_2]_x$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit 1%iger Salzsäure (PUMMERER, *B.* **44**, 355). — Braunrote, kupferglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 324—325°. Ziemlich leicht löslich in heißem Nitrobenzol oder Amylalkohol. Löslich in alkoh. Kalilauge mit braunroter Farbe.

Indirubin-monoxim $C_{16}H_{11}O_2N_3 = C_{16}H_{10}ON_2(:N\cdot OH)$. *B.* Beim Kochen von Indirubin mit salzsaurem Hydroxylamin in Pyridin (Höchster Farbw., D. R. P. 283726; *C.* **1915** I, 1238; *Frdl.* **12**, 269) oder beim Erwärmen einer Lösung von Indirubin in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung mit Hydroxylamin (H. F., D. R. P. 284317; *C.* **1915** II, 54; *Frdl.* **12**, 270). — Rote Krystalle (aus Xylol). F: 246° (Zers.) (H. F., D. R. P. 283726). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform und Kohlenwasserstoffen, leicht in Alkohol, Äther und Aceton mit roter Farbe; löslich in verd. Alkalien mit gelbroter Farbe (H. F., D. R. P. 283726).

Indirubin-mono-[oximäthyläther] $C_{18}H_{15}O_2N_3 = C_{16}H_{10}ON_2(:N\cdot O\cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit verd. Natronlauge und p-Toluolsulfonsäureäthylester (Höchster Farbw., D. R. P. 282278; *C.* **1915** I, 729; *Frdl.* **12**, 270). — Rote Krystalle (aus Alkohol oder Xylol). F: 243°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen

Lösungsmitteln mit roter Farbe. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Gibt mit konz. Schwefelsäure einen roten Wollfarbstoff.

Indirubin-mono-[oximbenzyläther] $C_{23}H_{17}O_2N_3 = C_{16}H_{10}ON_2(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)$. *B.* Beim Behandeln von Indirubin-monoxim mit Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 282278; *C.* **1915** I, 719; *Frdl.* **12**, 270). — Kupferrote Krystalle. F: 261°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau.

[Indol-(2)]-[1-methyl-indol-(3)]-indigo, 1-Methyl-indirubin $C_{17}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Methyl-isatin und Indoxylsäure in schwach alkalischer Lösung (Wahl, Bagard, *C. r.* **156**, 900; *Bl.* [4] **15**, 340) in einer Wasserstoff-Atmosphäre (Martinet, *C. r.* **169**, 183). Aus N-Methyl-isatin und Isatin-α-anil in ammoniakalischer Lösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff (M.). Beim Eintragen von N-Phenyl-glycin in eine heiße essigsaure Lösung von N-Methyl-isatin (M.). — Braune Nadeln (aus Benzoesäure-äthylester). Leichter löslich in organischen Lösungsmitteln als Indirubin (W., B.). — Gibt mit $Na_2S_2O_4$ eine gelbe Küpe (W., B.).

[Indol-(2)]-[1-äthyl-indol-(3)]-indigo, 1-Äthyl-indirubin $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 431)*. *B.* Aus Indoxylsäure bezw. Indoxyl und N-Äthyl-isatin in schwach alkalischer Lösung in einer Wasserstoff-Atmosphäre (Martinet, *C. r.* **169**, 184). Aus N-Äthyl-isatin und Isatin-α-anil in ammoniakalischer Lösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff (M.). — F: 198°.

[5-Brom-indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo, 5′-Brom-indirubin $C_{16}H_9O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-isatinchlorid und Oxindol in Benzol (Wahl, Bagard, *Bl.* [4] **9**, 57). — Rote, goldglänzende Nadeln (aus Benzoesäureäthylester) oder Blättchen (aus Benzin). Triklin (Thoulet, Chevalier, *Bl.* [4] **9**, 60). Schmilzt gegen 300°. 100 g Eisessig lösen bei 25° ca. 0,2 g (W., B.).

[Indol-(2)]-[5-brom-indol-(3)]-indigo, 5-Brom-indirubin $C_{16}H_9O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel *(S. 431)*. Rote, goldglänzende Nadeln (aus Benzoesäureäthylester), Blättchen (aus Benzin). Monoklin (Thoulet, Chevalier, *Bl.* [4] **9**, 60). Schmilzt gegen 300° (Wahl, Bagard, *Bl.* [4] **9**, 58). 100 g Eisessig lösen bei 25° ca. 0,05 g (W., B.).

[Indol-(2)]-[1-methyl-5-brom-indol-(3)]-indigo, 1-Methyl-5-brom-indirubin $C_{17}H_{11}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 1-Methyl-5-brom-isatin mit Indoxylsäure bezw. Indoxyl in alkal. Lösung oder mit Isatin-α-anil in ammoniakalischer Lösung im Schwefelwasserstoff-Strom (Martinet, *C. r.* **169**, 184). — F: 265—266°.

[Indol-(2)]-[1-äthyl-5-brom-indol-(3)]-indigo, 1-Äthyl-5-brom-indirubin $C_{18}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 1-Äthyl-5-brom-isatin (Martinet, *C. r.* **169**, 184). — F: 250—251°.

[5.7-Dibrom-indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo, 5′.7′-Dibrom-indirubin $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5.7-Dibrom-isatinchlorid mit Oxindol in Benzol (Wahl, Bagard, *C. r.* **156**, 1385; *Bl.* [4] **15**, 334). — Krystalle (aus Benzoesäureäthylester). Färbt violett.

[6-Brom-indol-(2)]-[6-brom-indol-(3)]-indigo, 6.6′-Dibrom-indirubin $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Brom-isatin und N-Acetyl-6-brom-indoxyl in Eisessig bei Gegenwart von rauchender Salzsäure (Ettinger, Friedlaender, *B.* **45**, 2082). — Braune Nadeln (aus Nitrobenzol). Fast unlöslich in kalten, niedrigsiedenden Lösungsmitteln, schwer löslich in Eisessig und Xylol mit rotvioletter Farbe, leicht in Chinolin. Zum Absorptionsspektrum in Xylol vgl. E., F. — Löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit violettstichig braungrauer Farbe. — Färbt Baumwolle aus gelblicher Küpe kirschrot.

[Indol-(2)]-[5.7-dibrom-indol-(3)]-indigo, 5.7-Dibrom-indirubin $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatin und Indoxyl in siedender soda-alkalischer (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 203437; *C.* **1908** II, 1793; *Frdl.* **9**, 534) oder warmer essigsaurer Lösung

(Friedlaender, Bruckner, Deutsch, *A.* **388**, 40). — Braunrote Nadeln (aus Nitrobenzol), rote Nadeln (durch Sublimation). Schwer löslich in heißem Benzol, leichter in heißem Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe (Ges. f. chem. Ind.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte braunviolett (Ges. f. chem. Ind.; F., B., D.) und wird in der Hitze rot unter Bildung einer Sulfonsäure (F., B., D.). — Färbt Baumwolle aus der Küpe rotviolett (Ges. f. chem. Ind.).

5.7-Dibrom-indirubin-monoxim $C_{16}H_9O_2N_3Br_2 = C_{16}H_8ON_2Br_2(:N \cdot OH)$. *B.* Beim Erhitzen von 5.7-Dibrom-indirubin mit Hydroxylamin in verd. Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 283726; *C.* **1915** I, 1238; *Frdl.* **12**, 269). — Braunrotes, krystallinisches Pulver. Schmilzt nicht unzersetzt. Ziemlich schwer löslich.

5.7-Dibrom-indirubin-mono-[oximäthyläther] $C_{18}H_{13}O_2N_3Br_2 = C_{16}H_8ON_2Br_2(:N \cdot O \cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester und verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 282278; *C.* **1915** I, 719; *Frdl.* **12**, 270). — Gelbrote Krystalle. Ist nicht unzersetzt schmelzbar. — Gibt mit konz. Schwefelsäure einen roten Wollfarbstoff.

[5-Nitro-indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo, 5′-Nitro-indirubin $C_{16}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-isatinchlorid und Oxindol in siedendem Benzol (Wahl, Bagard, *C. r.* **156**, 1385; *Bl.* [4] **15**, 335). — Färbt aus der Küpe violettschwarz.

$O_2N \cdot C_6H_3 <^{CO}_{NH}> C{=}C <^{C_6H_4}_{OC} > NH$

1-Oxy-2-thion-3-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-indolin $C_{16}H_{10}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Indigo beim Behandeln von 1-Oxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 455) mit kalter verdünnter Natronlauge (Albert, *B.* **48**, 480; vgl. *A.* **416**, 241 Anm.). — Blauviolette Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). Zersetzt sich heftig bei plötzlichem Erhitzen auf 158° (A., *B.* **48**, 481). Unlöslich in Wasser, löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit blauvioletter Farbe. Löslich in verd. Natronlauge mit blauer Farbe. — Wird beim Erhitzen mit Alkalien zersetzt. — Färbt Wolle aus der Küpe grauviolett.

$C_6H_4 <^{CO}_{NH}> C{=}C <^{C_6H_4}_{SC} > N(OH)$

1-Benzoyloxy-2-thion-3-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-indolin $C_{23}H_{14}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln der vorangehenden Verbindung mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Albert, *B.* **48**, 481). — Dunkelblaue Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). Zersetzt sich zwischen 155° und 161°; verpufft bei plötzlichem Erhitzen. Unlöslich in Alkalien.

$C_6H_4 <^{CO}_{NH}> C{=}C <^{C_6H_4}_{SC} > N(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$

4. ***Bis-[indol-(3)]-indigo, Isoindigo, Isoindigotin*** $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 431*). *B.* Beim Erhitzen von 3-Diazo-oxindol in Benzol-Lösung im Rohr auf 200° (Staudinger, Goldstein, *B.* **49**, 1928). Das Zinksalz entsteht bei der Reduktion von 3-Oximino-oxindol mit granuliertem Zink und Eisessig (A. Meyer, *C. r.* **167**, 1071). Isoindigo entsteht aus O-Methyl-isatin und Oxindol in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure (Wahl, Bagard, *C. r.* **156**, 900; *Bl.* [4] **15**, 341). In geringer Menge neben Isatin bei der Oxydation von 3-Amino-oxindol in wäßr. Lösung mit Luft oder Kaliumferricyanid (M.). — Krystalle (aus Eisessig). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Alkalien mit gelber Farbe (M.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe; beim Verdünnen der Lösung tritt Zersetzung und Gelbfärbung ein (M.); beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad bildet sich Isoindigo-disulfonsäure-(5.5′) (W., B., *C. r.* **156**, 1383; *Bl.* [4] **15**, 330). — Isoindigo löst sich in warmer, stark alkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung mit gelber Farbe, ist aber kein Küpenfarbstoff (M.). — $ZnC_{16}H_8O_2N_2$. Rote Blättchen (aus Alkohol oder Essigsäure). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Essigsäure.

$C_6H_4 <^{C}_{NH}> CO \quad OC <^{C}_{NH}> C_6H_4$ (C=C)

[Indol-(3)]-[1-methyl-indol-(3)]-indigo, 1-Methyl-isoindigo $C_{17}H_{12}O_2N_2 = HN <^{CO}_{C_6H_4}> C{:}C <^{CO}_{C_6H_4}> N \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-isatin und Oxindol in heißem Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure (Wahl, Bagard, *C. r.* **156**, 899; *Bl.* [4] **15**, 339). — Braune Nadeln (aus Äthylbenzoat). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit orangebrauner Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$-Lösung keine Küpe, sondern eine farblose Lösung, aus welcher der Farbstoff durch Luft nicht regeneriert wird.

Bis-[1-phenyl-indol-(3)]-indigo, 1.1'-Diphenyl-isoindigo $C_{28}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N<{CO \atop C_6H_4}>C:C<{CO \atop C_6H_4}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-oxindol mit N-Phenyl-isatin in Eisessig bei Gegenwart von konz. Salzsäure (STOLLÉ, *B.* **47**, 2121). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 305°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Bis-[5.7-dichlor-indol-(3)]-indigo, 5.7.5'.7'-Tetrachlor-isoindigo $C_{16}H_6O_2N_2Cl_4$, Formel I (*S. 432*). Vgl. auch die Angaben im Artikel Tetrachlorisatan, *Hptw. Bd. XXV, S. 79.*

I. [Formel: Cl, Cl / C=C / NH, CO, OC, NH / Cl, Cl] II. [Formel: Br / C=C / NH, CO, OC, NH]

[Indol-(3)]-[5-brom-indol-(3)]-indigo, 5-Brom-isoindigo $C_{16}H_9O_2N_2Br$, Formel II. *B.* Aus 5-Brom-isatin und Oxindol in heißem salzsäurehaltigem Eisessig (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 1384; *Bl.* [4] **15**, 332). — Braune Krystalle (aus Äthylbenzoat). Leichter löslich in organischen Lösungsmitteln als Isoindigotin.

[Indol-(3)]-[5.7-dibrom-indol-(3)]-indigo, 5.7-Dibrom-isoindigo $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$, Formel III. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatin und Oxindol in heißem salzsäurehaltigem Eisessig (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 1384; *Bl.* [4] **15**, 332). — Krystalle. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit braunroter Farbe.

III. [Formel: Br, Br / C=C / NH, CO, OC, NH] IV. [Formel: O_2N / C=C / NH, CO, OC, NH]

[Indol-(3)]-[5-nitro-indol-(3)]-indigo, 5-Nitro-isoindigo $C_{16}H_9O_4N_3$, Formel IV. *B.* Aus 5-Nitro-isatin und Oxindol in heißem salzsäurehaltigem Eisessig (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 1384; *Bl.* [4] **15**, 333). — Krystalle (aus Benzoesäureäthylester). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit braunroter Farbe.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_2N_2$.

1. ***4-Oxo-2-[1-oxo-hydrindyl-(2)]-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin, 2-[1-Oxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4)*** bezw. ***4-Oxy-2-[1-oxo-hydrindyl-(2)]-chinazolin*** $C_{17}H_{12}O_2N_2$, Formel V bezw. VI bezw. VII. *B.* Durch Reduk-

V. [Formel: CO, NH, N=C·HC<${CH_2 \atop CO}$>C_6H_4] VI. [Formel: CO, N, NH, C·HC<${CH_2 \atop CO}$>C_6H_4] VII. [Formel: OH, N, N, ·HC<${CH_2 \atop CO}$>C_6H_4]

tion von 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4) mit Zinkstaub und siedender Natronlauge (BOGERT, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **34**, 189). — Olivgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 328° (unkorr.; Zers.). Sublimiert oberhalb 160°. Schwer löslich in Alkohol, heißem Chloroform und Toluol, unlöslich in Wasser und Äther.

2. ***[5-Methyl-indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo, 5'-Methyl-indirubin*** $C_{17}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 5-Methyl-isatin-chlorid und Oxindol in Benzol (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 1385; *Bl.* [4] **15**, 335). Aus Isatin und (nicht näher beschriebener) 5-Methyl-indoxylsäure (BASF, D. R. P. 108128; *Frdl.* **5**, 399). — Braunrote Krystalle; ziemlich leicht löslich in Äthylbenzoat (W., B.). Rotschwarzes Pulver (BASF). — Gibt eine Sulfonsäure, die Wolle in saurem Bad violettstichig rot färbt (BASF).

[Formel: CH_3, CO, NH, C=C, OC, NH]

3. ***[Indol-(2)]-[5-methyl-indol-(3)]-indigo, 5-Methyl-indirubin*** $C_{17}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-isatin beim Erhitzen mit N-Phenyl-glycin in essigsaurer Lösung, beim Umsetzen mit Isatin-α-anil in ammoniakalischer Lösung unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff oder beim Behandeln mit Indoxylsäure in schwach alkalischer Lösung in Wasserstoffatmosphäre (MARTINET, *C. r.* **169**, 183; BASF, D. R. P. 108128; *Frdl.* **5**, 399). — F: 289° (MAQUENNEscher Block) (M.). — Gibt eine Sulfonsäure, die Wolle in saurem Bad blaustichig rot färbt (BASF).

[Formel: CO, NH, C=C, OC, NH, CH_3]

4. *[Indol-(2)]-[7-methyl-indol-(3)]-indigo, 7-Methyl-indirubin* $C_{17}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

Monoxim $C_{17}H_{13}O_2N_3 = N_2C_{16}H_9O(CH_3)(:N\cdot OH)$. *B.* Man kondensiert Indoxyl mit 7-Methyl-isatin und kocht das erhaltene 7-Methyl-indirubin mit salzsaurem Hydroxylamin in Pyridin (Höchster Farbw., D.R.P. 283726; *C.* **1915** I, 1238; *Frdl.* **12**, 269). — F: 251°.

Propyläther des Monoxims $C_{20}H_{19}O_2N_3 = N_2C_{16}H_9O(CH_3)(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Aus dem Oxim (s. o.) und Propylbromid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Höchster Farbw., D.R.P. 282278; *C.* **1915** I, 719; *Frdl.* **12**, 270). — Rote Krystalle. F: 239°.

5. *[Indol-(3)]-[5-methyl-indol-(3)]-indigo, 5-Methyl-isoindigo* $C_{17}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-isatin und Oxindol in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure (Wahl, Bagard, *C. r.* **156**, 1384; *Bl.* [4] **15**, 332). — Löslich in organischen Lösungsmitteln mit braunroter Farbe.

6. *Lactam des 5-Methyl-isatin-[4-methyl-2-carboxy-anils-(2)]* $C_{17}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.5'-Dimethyl-indigo durch Erwärmen mit Permanganat-Lösung auf 70° (Höchster Farbw., D.R.P. 281050; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, **261**; vgl. Friedlaender, Roschdestwensky, *B.* **48**, 1842). — Gelbe Prismen (aus Xylol). F: 242°.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{14}O_2N_2$.

1. *N.N'-Succinyl-[2.2'-diamino-tolan]* $C_{18}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2 \\ \| \\ C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2 \end{matrix}$.
B. Aus 2.2'-Diamino-tolan und Succinylchlorid in viel Benzol (Ruggli, *A.* **392**, 98; **412**, 1). — Nadeln (aus Alkohol). F: 237—238°. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge Bernsteinsäure und 2.2'-Diamino-tolan.

2. *Bis-[5-methyl-indol-(2)]-indigo, 5.5'-Dimethyl-indigo* $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 432*). *B.* Aus 4-Acetamino-3-chloracetyl-toluol in 7,5%iger Natronlauge bei der Einw. von Luft oder Wasserstoffperoxyd (Kunckell, *C.* **1912** I, 1214). — Sublimierbar. Löslich in Äther und Xylol mit rotvioletter, in Alkohol mit violetter und in Eisessig mit blauer Farbe. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Permanganat-Lösung auf 70° das Lactam des 5-Methyl-isatin-[4-methyl-2-carboxy-anils-(2)] (s. o.) (Höchster Farbw., D.R.P. 281050; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 261).

Verbindung $C_{25}H_{16}O_2N_2$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. Indigogelb 3 G Ciba, S. 374. — *B.* Aus 5.5'-Dimethyl-indigo durch Kochen mit Benzotrichlorid, Benzoylchlorid und Zinkchlorid (Höchster Farbw., D.R.P. 266875; *C.* **1913** II, 1908; *Frdl.* **11**, 298). — Gelbe Krystalle (aus Xylol oder Nitrobenzol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln, leicht in siedendem Xylol, Nitrobenzol, Anilin und Chinolin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Verwendung als Küpenfarbstoff: H. F., D.R.P. 312601; *C.* **1919** IV, 150; *Frdl.* **13**, 463. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) auf 160—170° einen gelben Wollfarbstoff (H. F., D.R.P. 267384; *C.* **1914** I, 91; *Frdl.* **11**, 300).

1.5.1'.5'-Tetramethyl-indigo $C_{20}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 1.5-Dimethyl-isatin-p-tolylimid-(2) (in Ergw. Bd. XX/XXII, S. 402 irrtümlich als 1.5-Dimethyl-isatin-p-tolylimid-(3) aufgenommen) mit Schwefelwasserstoff in wäßrig-alkoholischem Ammoniak, fällt den ausgeschiedenen Schwefel mit Kohlendioxyd und leitet in das Filtrat Luft ein (Ettinger, Friedlaender, *B.* **45**, 2078). — Dunkelblaue Nädelchen. Absorptionsspektrum in Xylol: E., F.

6.6'-Dichlor-5.5'-dimethyl-indigo $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-4-acetamino-3-chloracetyl-toluol beim Kochen mit Natronlauge unter Luftzutritt (Kunckell, Lillig, *J. pr.* [2] **86**, 518). — Rot bis rotviolett.

3. ***Bis-[6-methyl-indol-(2)]-indigo, 6.6′-Dimethyl-indigo*** $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 433)*. *B.* Aus Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-keton beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronkalk (DUFF, *Soc.* **105**, 2185). Aus 2-Nitro-4-methyl-benzoylessigsäure beim Kochen mit Natronlauge mit oder ohne Zusatz von Zinkstaub (D.). — Kupferglänzende Krystalle (aus Anilin). Sublimiert bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol mit blauer Farbe. Die Lösung in Chloroform ist rotblau, die Lösung in Nitrobenzol grünblau.

4. ***Bis-[7-methyl-indol-(2)]-indigo, 7.7′-Dimethyl-indigo*** $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 433)*. Überführung in einen gelbstichig roten Farbstoff durch Erhitzen mit Phenylessigsäurechlorid in Xylol: ENGI, *Z. ang. Ch.* **27**, 146.

1.1′-Diacetyl-7.7′-dimethyl-indigo $C_{22}H_{18}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CO \cdot CH_3)}> C:C <\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CO \cdot CH_3)}> C_6H_3 \cdot CH_3$. Die von VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B.* **52**, 329 so formulierte Verbindung besitzt nach POSNER, *B.* **59** [1926], 1806, 1820 vermutlich die Konstitution $CH_3 \cdot C_6H_3 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(NO)}> C(OH) \cdot C \lessdot \genfrac{}{}{0pt}{}{C(O \cdot CO \cdot CH_3)}{N(CO \cdot CH_3)} > C_6H_3 \cdot CH_3$ (s. Syst. No. 3636).

1.1′-Dibenzoyl-7.7′-dimethyl-indigo $C_{32}H_{22}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CO \cdot C_6H_5)}> C:C <\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CO \cdot C_6H_5)}> C_6H_3 \cdot CH_3$. Die von VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B.* **52**, 329 so formulierte Verbindung besitzt nach POSNER, *B.* **59** [1926], 1806, 1821 vermutlich die Konstitution $CH_3 \cdot C_6H_3 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(NO)}> C(OH) \cdot C \lessdot \genfrac{}{}{0pt}{}{C(O \cdot CO \cdot C_6H_5)}{N(CO \cdot C_6H_5)} > C_6H_3 \cdot CH_3$ (s. Syst. No. 3636).

5. ***[Indol-(2)]-[5.7-dimethyl-indol-(3)]-indigo, 5.7-Dimethyl-indirubin*** $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dimethyl-isatin beim Erhitzen mit N-Phenyl-glycin in essigsaurer Lösung, beim Umsetzen mit Isatin-α-anil in ammoniakalischer Lösung unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff oder bei der Einw. von Indoxylsäure in schwach alkal. Lösung in Wasserstoffatmosphäre (MARTINET, *C. r.* **169**, 184). — F: ca. 337° (MAQUENNEscher Block).

5. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_2N_2$.

1. ***N.N′-Glutaryl-[2.2′-diamino-tolan]*** $C_{19}H_{16}O_2N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2}{\overset{|||}{C} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2} > CH_2$. *B.* Aus 2.2′-Diamino-tolan und Glutarylchlorid in viel Benzol (RUGGLI, *A.* **399**, 177). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 300—302° (unkorr.) (Zers.). Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

2. ***4.5.7(bezw. 4.6.7)-Trimethyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-benzimidazol*** $C_{19}H_{16}O_2N_2$, Formel I bezw. II *B.* Aus 2.4.5.7-Tetramethyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 180° (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 572). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 296—297° (korr.). Leicht löslich in Isoamylalkohol und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin; unlöslich in kalten wäßrigen Alkalilaugen.

6. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_2N_2$.

1. ***N.N′-Adipinyl-[2.2′-diamino-tolan]*** $C_{20}H_{18}O_2N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2}{\overset{|||}{C} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2}$. *B.* Aus 2.2′-Diamino-tolan und Adipinsäuredichlorid in viel Benzol (RUGGLI, *A.* **399**, 178). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 252° (unkorr.; Zers.).

2. ***Bis-[4.7-dimethyl-indol-(2)]-indigo, 4.7.4′.7′-Tetramethyl-indigo*** $C_{20}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-2.5-dimethyl-benzaldehyd durch Einw. von Aceton und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 222). — Rotstichig blaue Nadeln (aus Anilin).

3. ***Bis-[5.6-dimethyl-indol-(2)]-indigo, 5.6.5′.6′-Tetramethyl-indigo*** $C_{20}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Acetamino-4-chlor-acetyl-o-xylol beim Kochen mit verd. Natronlauge und folgenden Oxydieren mit Wasserstoffperoxyd (KUNCKELL, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **86**, 431). — Dunkelblaue, kupferglänzende Flocken. Löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe.

7. N.N′-Pimelinyl-[2.2′-diamino-tolan] $C_{21}H_{20}O_2N_2$ = $C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2$ ⋮ $C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2$ > CH_2. *B.* Aus 2.2′-Diamino-tolan und Pimelinsäuredichlorid in viel Benzol (RUGGLI, *A.* **399**, 178). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei 248°.

8. N.N′-Suberyl-[2.2′-diamino-tolan] $C_{22}H_{22}O_2N_2$ = $C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ ⋮ $C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$. *B.* Aus 2.2′-Diamino-tolan und Suberylchlorid in viel Benzol (RUGGLI, *A.* **399**, 179). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 223—224,5° (geringe Gelbfärbung).

9. N.N′-Azelainyl-[2 2′-diamino-tolan] $C_{23}H_{24}O_2N_2$ = $C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ ⋮ $C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ > CH_2. *B.* Aus 2.2′-Diamino-tolan und Azelainsäuredichlorid in viel Benzol (RUGGLI, *A.* **399**, 179). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: ca. 240° (Zers.).

11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2N_2$.

1. 3.3′-Dioxo-diindoleninyl-(2.2′), Dehydroindigo $C_{16}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 435*). Gibt beim Kochen mit Wasser hauptsächlich Indigo und Isatin und geringe Mengen Dioxindol, bei der Einw. von verd. Mineralsäuren vorwiegend Dioxindol und Isatin und geringe Mengen Indigo (KALB, *B.* **44**, 1455, 1456; vgl. K., *B.* **42**, 3643). Liefert bei der Einw. von Phenol in Chloroform + Pyridin in der Kälte Dehydroindigodiphenolat (S. 518) und eine Verbindung $C_{22}H_{14}O_3N_2$ (s. u.) (K., *B.* **45**, 2143, 2148). Bei der Einw. von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat unter Kühlung entsteht 5.7.5′.7′-Tetrachlor-dehydroindigodiacetat (S. 519) (BASF, D. R. P. 237262; *C.* **1911** II, 579; *Frdl.* **10**, 364).

Verbindung $C_{22}H_{14}O_3N_2$. *B.* Aus Dehydroindigo bei der Einw. von Phenol in Chloroform + Pyridin in der Kälte, neben Dehydroindigodiphenolat (S. 518) (KALB, *B.* **45**, 2143, 2149). — Leicht löslich in Aceton. Löslich in verd. Natronlauge mit rotgelber, in verd. Schwefelsäure mit rötlicher Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun und wird beim Aufbewahren, schneller beim Erwärmen violett. Gibt beim Kochen mit Pyridin eine rote, in dünner Schicht grüne Lösung.

Dehydroindigo-diimid $C_{16}H_{10}N_4$ = $C_6H_4<^{C(:NH)}_{N}>C\cdot C<^{C(:NH)}_{N}>C_6H_4$. *B.* Aus Indigo-diimid durch Erwärmen mit Bleidioxyd in Benzol (MADELUNG, *A.* **405**, 85). — Orangegelbe Nädelchen. F: 193° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Alkohol, schwer in Äther.

Dehydroindigo-dioxim $C_{16}H_{10}O_2N_4$ = $C_6H_4<^{C(:N\cdot OH)}_{N}>C\cdot C<^{C(:N\cdot OH)}_{N}>C_6H_4$. *B.* Aus Diindolyl-(2.2′) (S. 75) bei der Einw. von Natriumnitrit in Essigsäure (MADELUNG, *A.* **405**, 70). — Gelbliches Pulver. Färbt sich beim Erhitzen dunkler, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in wäßriger, leichter in alkoholischer Kalilauge mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. — Liefert bei der Einw. von $Na_2S_2O_4$ in alkoholisch-wäßriger Kalilauge 3.3′-Diamino-diindolyl-(2.2′). — Natriumsalz. Orangegelbe Nadeln. — Kaliumsalz. Orangegelbe Täfelchen.

Dehydroindigo - bis - [4 - nitro - phenylhydrazon] $C_{28}H_{18}O_4N_8$ = $C_6H_4<\frac{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}{N}>C\cdot C<\frac{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}{N}>C_6H_4$. *B.* Aus Diindolyl-(2.2′) in Essigester und benzolsulfonsaurem p-Nitro-diazobenzol in alkoh. Lösung (MADELUNG, *A.* **405**, 64). — Violettbraun.

5.5′-Dibrom-dehydroindigo $C_{16}H_6O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 436)*. *B.* Aus 5.5′-Dibrom-2.2′-diacetoxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′) durch Erhitzen mit Trichlorbenzol (BASF, D. R. P. 237262; *C.* **1911** II, 579; *Frdl.* **10**, 365).

5.7.5′.7′ - Tetrabrom - dehydroindigo $C_{16}H_4O_2N_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7.5′.7′-Tetrabrom-2.2′-diacetoxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′) durch Erwärmen mit Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin auf dem Wasserbad (KALB, *B.* **45**, 2139, 2145). — Violettbraune, kupferglänzende Krystalle (aus Nitrobenzol). Leicht löslich in Äthylenbromid, mäßig in Benzol und Chloroform; die Lösung in Chloroform ist rot; unlöslich in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Wird beim Kochen mit unverdünntem Pyridin zersetzt. Liefert beim Schütteln mit $NaHSO_3$-Lösung in Gegenwart von Chloroform 5.7.5′.7′-Tetrabrom-indigo und 5.7.5′.7′-Tetrabrom-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′)-disulfonsäure-(2.2′)(?) (Syst. No. 3707). Liefert beim Erwärmen mit Ameisensäure in Benzol 5.7.5′.7′-Tetrabrom-2.2′-diformyloxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′); reagiert analog mit Benzoesäure. — $C_{16}H_4O_2N_2Br_4+2HCl$. Gelbgrünes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in siedendem Benzol unter teilweiser Dissoziation. Sehr schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Gibt beim Behandeln mit warmem Wasser 5.7.5′.7′-Tetrabrom-dehydroindigo und geringe Mengen 5.7.5′.7′-Tetrabrom-indigo und 5.7-Dibrom-isatin.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{12}O_2N_2$.

1. ***Lactam der 1-Amino-2.6-diphenyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3)*** $C_{18}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Ureido-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 442) beim Erhitzen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Ansäuern (SCHÖTTLE, Ж. **47**, 663; *C.* **1916** I, 929). — Krystalle (aus Ligroin). F: 160—161°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Äther, löslich in heißem Ligroin. Löslich in Ammoniak, Kalilauge und heißer Soda-Lösung. — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.

2. ***α.β-Bis-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-äthan*** $C_{18}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Mol Indoxyl und 1 Mol Glyoxal in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (FRIEDLAENDER, RISSE, *B.* **47**, 1923; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 239916; *C.* **1911** II, 1566; *Frdl.* **10**, 550). — Metallischglänzende Krystalle (aus Nitrobenzol oder Benzoesäureäthylester). Schmilzt bei sehr hoher Temperatur (F., R.). Sublimiert unter Zersetzung (F., R.). Sehr schwer löslich in siedendem Xylol mit rotvioletter, in siedendem Eisessig und Alkohol mit blauvioletter Farbe, leichter löslich mit rotvioletter Farbe in siedendem Chinolin, Nitrobenzol und Benzoesäureäthylester (F., R.). Absorptionsspektrum in Xylol: F., R., *B.* **47**, 1922. — Sehr empfindlich gegen Halogene (F., R.). Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe; beim Erwärmen bildet sich eine in Wasser mit blauer Farbe lösliche Sulfonsäure (F., R.). Löslich in rauchender Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (F., R.). Gibt mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung eine orangegelbe Küpe, die die Textilfaser blauviolett färbt (F., R.).

3. ***1(CO).2; 3.4(CO) - Dibenzoylen - 1.4.5.6 - tetrahydro - pyrazin*** $C_{18}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthalid durch Erhitzen mit Äthylendiamin und Schwefel im Rohr auf 250° (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 9, 26). Aus N.N′-Äthylen-di-phthalimidin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 292) beim Erhitzen mit Schwefel auf 240—250° (B., SCH., *A.* **415**, 25). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203°. Ziemlich schwer löslich in Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig N.N′-Äthylen-di-phthalimid.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_2N_2$.

1. ***3-Methyl-4-[3-oxo-2-phenyl-hydrindyliden-(1)]-pyrazolon-(5)*** $C_{19}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

1-Phenyl-3-methyl-4-[3-oxo-2-phenyl-hydrindyliden-(1)]-pyrazolon-(5)
$C_{25}H_{18}O_2N_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CH(C_6H_5)}>C:C\cdot OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N:C\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) durch Verschmelzen mit 3-Benzal-phthalid oder mit 2-Phenyl-indandion-(1.3) bei Gegenwart von Natriumacetat (ROHDE, TENZER, *J. pr.* [2] **87**, 543). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 272°. Löslich in Alkalilauge mit fuchsinroter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe.

2. ***[Indol-(2)]-[1.7-trimethylen-indol-(3)]-indigo, 1.7-Trimethylen-indirubin*** $C_{19}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.7-Trimethylen-isatin beim Erhitzen mit N-Phenyl-glycin in essigsaurer Lösung, beim Umsetzen mit Isatin-α-anil in ammoniakalischer Lösung unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff oder beim Behandeln mit Indoxylsäure in schwach alkalischer Lösung in Wasserstoffatmosphäre (MARTINET, *C. r.* **169**, 184). — F: 252°.

4. **[Indol-(2)]-[5-methyl-1.7-trimethylen-indol-(3)]-indigo, 5-Methyl-1.7-trimethylen-indirubin** $C_{20}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin beim Erhitzen mit N-Phenyl-glycin in essigsaurer Lösung, beim Umsetzen mit Isatin-α-anil in ammoniakalischer Lösung unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff oder beim Behandeln mit Indoxylsäure in schwach alkalischer Lösung in Wasserstoffatmosphäre (MARTINET, *C. r.* **169**, 184). — F: ca. 265°.

5. **[Indol-(2)]-[5-methyl-1.7-(α-methyl-trimethylen)-indol-(3)]-indigo, 5-Methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-indirubin** $C_{21}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-isatin beim Erhitzen mit N-Phenyl-glycin in essigsaurer Lösung, beim Umsetzen mit Isatin-α-anil in ammoniakalischer Lösung unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff oder beim Behandeln mit Indoxylsäure in schwach alkalischer Lösung in Wasserstoffatmosphäre (MARTINET, *C. r.* **169**, 184). — F: 204—205°.

12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2N_2$.

Anthradipyridon $C_{18}H_{10}O_2N_2$, Formel I.

Dichlor-N.N'-dimethyl-anthradipyridon $C_{20}H_{12}O_2N_2Cl_2$, Formel II. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-anthradipyridon $C_{20}H_{14}O_2N_2$ *(Hptw. S. 438)* durch Erwärmen mit Chlor in Nitrobenzol auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 264010; *C.* **1913** II, 1180; *Frdl.* **11**, 580). — Nädelchen (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Dioxy-N.N'-dimethyl-anthradipyridon (B. & Co., D. R. P. 268793; *C.* **1914** I, 316; *Frdl.* **11**, 581).

13. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2N_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{12}O_2N_2$.

1. ***1'.4'-Dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':1.2-phenazin], 1.2-Phthalyl-9.10-dihydro-phenazin, 1.4-Dihydro-[anthrachinono-1'.2':2.3-chinoxalin]*** $C_{20}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[2-Nitro-anilino]-anthrachinon beim Kochen mit Natriumsulfid in Alkohol (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 328). — Metallischglänzende, blaue Nadeln (aus Pyridin oder Nitrobenzol). F: 310° (Zers.; MAQUENNEscher Block). Unlöslich in siedendem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Eisessig, leicht in siedendem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol mit blauer Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Salpetersäure 1.2-Phthalyl-phenazin. Gibt beim Kochen mit Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid 9.10-Diacetyl-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenazin (U., F.; SCHOLL, EDLBACHER, *B.* **44**, 1733). Gibt eine blaue Küpe, aus der Baumwolle in blauen Tönen gefärbt wird, die durch Oxydationsmittel gelb werden (U., F., *A.* **380**, 325).

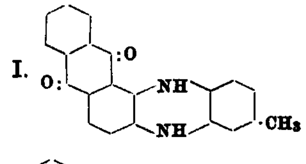
9.10-Diacetyl-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{24}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2{<}{N(CO\cdot CH_3) \atop N(CO\cdot CH_3)}{>}C_6H_4$. Zur Konstitution vgl. SCHOLL, EDLBACHER, *B.* **44**, 1733. — *B.* Aus 1.2-Phthalyl-9.10-dihydro-phenazin durch Kochen mit Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 330). — Gelbrote Nadeln. F: 256° (korr.). Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol, leicht in siedendem Toluol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Wird durch alkoh. Natronlauge verseift.

6-Chlor-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{20}H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[4-Chlor-2-nitro-anilino]-anthrachinon durch Kochen mit Natriumsulfid in Alkohol (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 335). — Metallischglänzende, violette, grün irisierende Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt zwischen 310° und 320°. Unlöslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in siedendem Eisessig und Toluol mit grünblauer, leicht in siedendem Anilin, Pyridin und Nitrobenzol mit blauer Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe.

2. ***4.5-Dioxo-1.4.5.8-tetrahydro-2.3;6.7-dibenzo-1.8-phenanthrolin (?), 2.3;6.7-Dibenzo-1.8-phenanthrolinchinon-(4.5) (?), 9.4'-Dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[chinolino-3'.2':1 (?).2-acridin], „Chinacridon"*** $C_{20}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 438)*. Gibt beim Kochen mit Bleidioxyd und Calciumchlorid in Benzol + Eisessig Dehydrochinacridon (S. 394) (KALB, *B.* **43**, 2212).

2. 1'.4'-Dioxo-6-methyl-9.10.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':1.2-phenazin], 6-Methyl-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{21}H_{14}O_2N_2$,

Formel I. *B.* Aus 1-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-anthrachinon durch Kochen mit Natriumsulfid in Alkohol (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 334). — Grünblaue Nadeln (aus Nitrobenzol oder Pyridin).



10-Isopropyl-4-brom-6-methyl-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{24}H_{19}O_2N_2Br$, Formel II [R = $CH(CH_3)_2$]. *B.* Aus 3-Brom-2-amino-1-p-toluidino-anthrachinon durch Kochen mit Aceton in Eisessig bei Gegenwart von Zinkchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 252529; *C.* **1912** II, 1793; *Frdl.* **11**, 654). — Blaurote, metallischglänzende Nadeln. Löslich in Pyridin mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe. Gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) auf 30° eine Sulfonsäure, die Wolle blau färbt.

10-α-Phenäthyl-4-brom-6-methyl-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{29}H_{21}O_2N_2Br$, Formel II [R = $CH(C_6H_5)\cdot CH_3$]. *B.* Aus 3-Brom-2-amino-1-p-toluidino-anthrachinon durch Kochen mit Acetophenon in Eisessig bei Gegenwart von Zinkchlorid

(BAYER & Co., D. R. P. 252529; *C.* **1912** II, 1793; *Frdl.* **11**, 654). — Blaue, metallischglänzende Nadeln. Löslich in Pyridin mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. Gibt eine rotbraune Küpe, aus der Baumwolle blau gefärbt wird.

10 - [2 - Oxo - indolinyl - (3)] - 4 - brom - 6 - methyl - 1.2-phthalyl - 9.10 - dihydrophenazin $C_{29}H_{18}O_3N_3Br$, Formel II (S. 392) $\left[R = C_6H_4{<}{}^{CH}_{NH}{>}CO\right]$. *B.* Aus 3-Brom-2-amino-1-p-toluidino-anthrachinon durch Kochen mit Isatin in Eisessig bei Gegenwart von Zinkchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 252529; *C.* **1912** II, 1793; *Frdl.* **11**, 654). — Blaue, metallischglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in Pyridin mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure-monohydrat auf 70° eine Sulfonsäure, die Wolle blau färbt.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{27}H_{26}O_2N_2$.

1. ***Bis-[5-methyl-3-phenyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-methan, 5.5'-Dimethyl-3.3'-diphenyl-4.4'-diacetyl-pyrromethan-(2.2')*** [1] $C_{27}H_{26}O_2N_2$ =

$CH_3\cdot CO\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot CO\cdot CH_3$
$CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}$——$CH_2$——$\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$

B. Aus 2-Methyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol beim Erwärmen mit Formaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Salzsäure (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** I, 604). — Prismen (aus Alkohol). F: 252—253°. Färbt sich beim Aufbewahren rosa.

2. ***Bis-[2.4-dimethyl-5-benzoyl-pyrryl-(3)]-methan, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-5.5'-dibenzoyl-pyrromethan-(3.3')*** [1] $C_{27}H_{26}O_2N_2$ =

$CH_3\cdot C$——C——CH_2——C——$C\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$ $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot C_6H_5$

B. Aus 2.4-Dimethyl-5-benzoyl-pyrrol beim Erwärmen mit Formaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Salzsäure (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **20** II, 315; *G.* **42** I, 20). — Nadeln. F: 257—258°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Eisessig mit gelbbrauner Farbe. Löslich in konz. Salzsäure.

4. α.α-Bis-[2.4-dimethyl-5-benzoyl-pyrryl-(3)]-äthan, 2.4.2'.4'.ms-Pentamethyl-5.5'-dibenzoyl-pyrromethan-(3.3') [1] $C_{28}H_{28}O_2N_2$ =

$CH_3\cdot C$——C——$CH(CH_3)$——C——$C\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$ $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot C_6H_5$

B. Aus 2.4-Dimethyl-5-benzoyl-pyrrol durch Erwärmen mit Paraldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **20** II, 316; *G.* **42** I, 21). — Prismen (aus Alkohol). F: 244—245°. Schwer löslich außer in Alkohol und Aceton.

5. α.α-Bis-[2.4-dimethyl-5-benzoyl-pyrryl-(3)]-propan, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-ms-äthyl-5.5'-dibenzoyl-pyrromethan-(3.3') [1] $C_{29}H_{30}O_2N_2$ =

$CH_3\cdot C$——C——$CH(C_2H_5)$——C——$C\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$ $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot C_6H_5$

B. Aus 2.4-Dimethyl-5-benzoyl-pyrrol durch Erwärmen mit Propionaldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** I, 604). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 245—246°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

6. Dioxo-Verbindungen $C_{30}H_{32}O_2N_2$.

1. ***α.α-Bis-[2.4-dimethyl-5-benzoyl-pyrryl-(3)]-butan, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-ms-propyl-5.5'-dibenzoyl-pyrromethan-(3.3')*** [1] $C_{30}H_{32}O_2N_2$ =

$CH_3\cdot C$——$C\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$ $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot C_6H_5$

B. Aus 2.4-Dimethyl-5-benzoyl-pyrrol durch Erwärmen mit Butyraldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **20** II, 316; *G.* **42** I, 21). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 217—218°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

---

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 41.

2. *β-Methyl-α.α-bis-[2.4-dimethyl-5-benzoyl-pyrryl-(3)]-propan, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-ms-isopropyl-5.5'-dibenzoyl-pyrromethan-(3.3')* [1])

$C_{30}H_{32}O_2N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-5-benzoyl-pyrrol durch Erwärmen mit Isobutyraldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **20** II, 317; *G.* **42** I, 22). — Gelbliche Flocken (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 80°, F: 180°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure, konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure mit gelber Farbe.

7. **α.α-Bis-[2.4-dimethyl-5-benzoyl-pyrryl-(3)]-n-heptan, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-ms-n-hexyl-5.5'-dibenzoyl-pyrromethan-(3.3')** [1]) $C_{33}H_{38}O_2N_2 =$

$\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CH([CH_2]_5\cdot CH_3)\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-5-benzoyl-pyrrol durch Erwärmen mit Önanthaldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **20** II, 317; *G.* **42** I, 22). — Gelbes Krystallpulver. F: 178° bis 179°. Sehr schwer löslich.

14. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2N_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{10}O_2N_2$.

1. *1'.4'-Dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':1.2-phenazin], 1.2-Phthalyl-phenazin, [Anthrachinono-1'.2':2.3-chinoxalin]* $C_{20}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2-Phthalyl-9.10-dihydro-phenazin (S. 392) bei Einw. von Salpetersäure in siedendem Eisessig (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 329). — Gelbe Krystalle (aus Pyridin). F: 253° (korr.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, schwer in siedendem Eisessig und Toluol, leicht in siedendem Nitrobenzol und Pyridin mit gelber Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ 1.2-Phthalyl-9.10-dihydro-phenazin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung. Die gelbe Lösung in Anilin wird beim Erwärmen blau.

2. *4.5-Dioxo-4.5-dihydro-2.3;6.7-dibenzo-1.8-phenanthrolin(?), 9.4'-Dioxo-9.4'-dihydro-[chinolino-3'.2':1(?).2-acridin], „Dehydrochinacridon“* $C_{20}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LEŚNIAŃSKI, *B.* **51**, 697. — *B.* Beim Kochen von Chinacridon mit Bleidioxyd in Benzol bei Gegenwart von Calciumchlorid und Eisessig (KALB, *B.* **43**, 2212). — Blauschwarze Blättchen (aus Benzol). Wird beim Erhitzen gelb, ohne zu schmelzen (K.). Fast unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Aceton, schwer in Benzol, ziemlich leicht in Chloroform (K.). — Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür, schwefliger Säure oder anderen Reduktionsmitteln Chinacridon (K.). Oxydiert Hydrochinon zu Chinon, Indigo zu Dehydroindigo (K., *B.* **43**, 2210). Entwickelt aus Salzsäure Chlor (K.). Wird durch Eisessig und Alkohol sowie durch Alkalilaugen und konz. Schwefelsäure zersetzt (K.).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{12}O_2N_2$.

1. *2-Phenyl-5.6-phthalyl-benzimidazol, 2-Phenyl-[anthrachinono-2'.3':4.5-imidazol]* $C_{21}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Diamino-anthrachinon beim Erhitzen mit Benzoesäure und konz. Schwefelsäure auf 150–160° oder beim Kochen mit Benzoylchlorid (SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 187). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Ist bei 305° noch nicht geschmolzen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus blauer Küpe schwach gelb; bei Einw. von Natronlauge wird die Färbung orangegelb.

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 41.

2. ***2-Phenyl-4.5 (bezw. 6.7)-phthalyl-benzimidazol, 2-Phenyl-[anthrachinono-1'.2' (bezw. 2'.1'):4.5-imidazol]*** $C_{21}H_{12}O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 1.2-Diamino-anthrachinon beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 238982; *C.* **1911** II, 1289; *Frdl.* **10**, 759), mit Benzylchlorid, Benzalchlorid oder Benzotrichlorid in Nitrobenzol bei Gegenwart von Natriumacetat auf 170—180° (B. & Co., D. R. P. 247246; *C.* **1912** II, 168; *Frdl.* **10**, 760) oder mit Benzoesäure und konz. Schwefelsäure auf 150—160° (SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 186), beim Kochen mit Benzoylchlorid (SCH.; B. & Co., D. R. P. 238981; *C.* **1911** II, 1288; *Frdl.* **10**, 758) oder beim Erwärmen mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf 150° (B. & Co., D. R. P. 238981). — Gelbe Nadeln (aus Anilin, Nitrobenzol oder Pyridin). F: 271° (SCH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber (SCH.; B. & Co., D. R. P. 238981), in rauchender Schwefelsäure mit roter Farbe (B. & Co., D. R. P. 238981). — Färbt Baumwolle aus braunroter Küpe orangegelb (SCH.; B. & Co., D. R. P. 238981).

7 (bezw. 4)-Brom-2-phenyl-4.5 (bezw. 6.7)-phthalyl-benzimidazol $C_{21}H_{11}O_2N_2Br$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 3-Brom-1.2-diamino-anthrachinon beim Kochen mit Benzaldehyd (ULLMANN, JUNGHANNS, *A.* **399**, 339). Aus 3-Brom-2-amino-1-p-toluolsulfamino-anthrachinon beim Erhitzen mit Benzoylchlorid (U., J.). — Gelbgrüne Nadeln (aus Pyridin). F: 292° (korr.). Leicht löslich in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin, löslich in Benzol und Toluol mit gelber Farbe, schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe gelb; bei Einw. von Alkalilaugen wird die Färbung rotbraun. — Hydrochlorid. Nadeln. — Natriumsalz. Rotbraun. Sehr schwer löslich in Wasser.

4-Brom-1.2-diphenyl-6.7-phthalyl-benzimidazol $C_{27}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3-Dibrom-2-benzamino-anthrachinon beim Kochen mit Anilin in Gegenwart von Kaliumacetat und wenig Kupferacetat (Höchster Farbw., D. R. P. 298706; *C.* **1917** II, 347; *Frdl.* **13**, 412). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). Löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. Die Lösung in Schwefelsäure ist orangefarben. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure, die Wolle aus saurem Bade gelb färbt. Färbt Baumwolle aus roter Küpe schwach gelb.

3. ***2-[Anthrachinonyl-(2)]-benzimidazol, 2-[Benzimidazyl-(2)]-anthrachinon*** $C_{21}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Anthrachinon-aldehyd-(2) mit o-Phenylendiamin in Alkohol + Eisessig (SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 187). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus brauner Küpe gelb.

4. ***1'.4'-Dioxo-6-methyl-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':1.2-phenazin], 6-Methyl-1.2-phthalyl-phenazin, 6-Methyl-[anthrachinono-1'.2':2.3-chinoxalin]*** $C_{21}H_{12}O_2N_2$, Formel V.

4-Brom-6-methyl-1.2-phthalyl-phenazin $C_{21}H_{11}O_2N_2Br$, Formel VI. *B.* Aus 3-Brom-2-amino-1-p-toluidino-anthrachinon beim Kochen mit Bleidioxyd in Nitrobenzol (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1809). — Hellbraune Nadeln (aus Toluol). F: 247° (korr.). Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig und Toluol, leicht in Nitrobenzol mit gelber bis gelbbrauner Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Färbt Baumwolle aus blauer Küpe schwach gelb.

15. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2N_2$.

1. Dilactam des 2.3-Bis-[2-carboxy-phenyl]-1.4-dihydro-chinoxalins(?), 1(CO).2; 3.4(CO)-Dibenzoylen-1.4-dihydro-chinoxalin(?) $C_{22}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Verbindung $C_{22}H_{14}O_4N_2$ oder $C_{22}H_{16}O_4N_2$ (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 385) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (LIEB, *M.* 39, 887). — Rote Nadeln (aus Benzol oder Essigester). F: 278°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol; schwer löslich in Aceton und Äther. — Verhalten beim Erwärmen mit Kalilauge: L.

(?)

2. Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{16}O_2N_2$.

1. ***ω.ω'-Bis-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-o-xylol*** $C_{24}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_4<{}^{CO}_{NH}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C<{}^{CO}_{NH}>C_6H_4$. *B.* Bei der Kondensation von Indoxyl mit Phthalaldehyd in alkoholischer oder essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure (FRIEDLAENDER, RISSE, *B.* 47, 1926). — Braunrote Nadeln (aus Xylol). Absorptionsspektrum in Xylol: FR., R., FORMÁNEK, *B.* 47, 1922.

2. ***ω.ω'-Bis-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-p-xylol*** $C_{24}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_4<{}^{CO}_{NH}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C<{}^{CO}_{NH}>C_6H_4$. *B.* Bei der Kondensation von Indoxyl mit Terephthalaldehyd in alkoholischer oder essigsaurer Lösung bei Gegenwart von wenig Salzsäure (FRIEDLAENDER, RISSE, *B.* 47, 1926; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 239916; *C.* 1911 II, 1566; *Frdl.* 10, 550). — Dunkelbraunrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit olivbrauner Farbe (FR., R.). Absorptionsspektrum in Xylol: FR., R., FORMÁNEK, *B.* 47, 1922. — Beim Erwärmen mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht eine fast farblose Küpe (FR., R.).

3. 2.2-Dibenzoyl-2.3-dihydro-perimidin $C_{25}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diphenyltriketon und Naphthylendiamin-(1.8) in alkoh. Lösung in der Kälte (GASTALDI, CHERCHI, *G.* 44 I, 289). — Orangegelbe Prismen (aus Benzol). F: 215°. Löslich in Chloroform und Benzol in der Wärme, sehr schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in kaltem Äther, Alkohol und Aceton.

16. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2N_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{23}H_{12}O_2N_2$.

1. ***Indigogelb 3 G Ciba*** $C_{23}H_{12}O_2N_2$ s. S. 374.

2. ***Höchster Gelb U*** $C_{23}H_{12}O_2N_2$ s. S. 374.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{14}O_2N_2$.

1. ***Verbindung*** $C_{24}H_{14}O_2N_2$ („Indigo-phenylessigester"), s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. POSNER, KEMPER, *B.* 57 [1924], 1311. — *B.* Beim Kochen von Indigo mit Phenylessigester (POSNER, D. R. P. 281998; *C.* 1915 I, 409; *Frdl.* 12, 269). — Dunkelviolette Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 320° (P., K.). Löslich in heißem Eisessig, Xylol, Pyridin und Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aceton (P., K.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe (P., K.), in warmen wäßrig-alkoholischen Alkalilaugen mit smaragdgrüner Farbe (P.).

2. ***Bis-[4.5-benzo-indol-(2)]-indigo, 4.5; 4'.5'-Dibenzo-indigo*** („β-Naphthindigo") $C_{24}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 442)*. *B.* Aus 1-Acetyl-naphthylamin-(2) (vgl. *Hptw. Bd. XIV, S. 75*) beim Erhitzen mit Schwefel (Höchster Farbw., D.R.P. 273340; *C.* 1914 I, 1793;

Frdl. **12**, 265). Aus 4.5-Benzo-indoxyl beim Einblasen von Luft in die alkal. Lösung (H. F., D.R.P. 216639; *C.* **1910** I, 130; *Frdl.* **10**, 349). — Nitrierung: BASF, D.R.P. 242149; *C.* **1912** I, 305; *Frdl.* **10**, 397. Liefert bei der Kondensation mit Phenylessigsäurechlorid einen roten Farbstoff (ENGI, *Z. ang. Ch.* **27**, 146; vgl. dazu auch POSNER, KEMPER, *B.* **57** [1924], 1311).

3. 3.6-Dioxo-2.2.5.5-tetraphenyl-piperazin $C_{28}H_{22}O_2N_2$ = $HN<\substack{CO\cdot C(C_6H_5)_2\\C(C_6H_5)_2\cdot CO}>NH$.

3.6-Dioxo-1.2.2.4.5.5-hexaphenyl-piperazin (?) $C_{40}H_{30}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot N<\substack{CO\cdot C(C_6H_5)_2\\C(C_6H_5)_2\cdot CO}>N\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus Diphenylchloressigsäureanilid oder Diphenylbromessigsäureanilid beim Erhitzen auf 230° (KLINGER, NICKELL, *A.* **390**, 367). — Krystallbenzolhaltige Nadeln (aus Benzol). F: 225—226°. Sublimiert unzersetzt. — Sehr beständig gegen Alkalilaugen und Säuren. Einw. von Jodwasserstoffsäure bei 140—150°: KL., N.

17. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2N_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{12}O_2N_2$.

1. ***5.6-Phthalyl-1.2-benzo-phenazin, {[Naphtho-1'.2':2.3]-[anthrachinono-1''.2'':5.6]-pyrazin}*** $C_{24}H_{12}O_2N_2$, Formel I (vgl. a. No. 2). *B.* Aus N[2]-[Anthrachinonyl-(1)]-naphthylendiamin-(1.2) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 443) beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D.R.P. 232526; *C.* **1911** I, 1094; *Frdl.* **10**, 702). Aus 1-Benzolazo-N-[anthrachinonyl-(1)]-naphthylamin-(2) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 329) beim Erwärmen mit 80%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. F., D.R.P. 230005; *C.* **1911** I, 363; *Frdl.* **10**, 702). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett. Färbt Baumwolle aus blauer Küpe schwach gelb.

I. O: :O N N   II. O: :O N N

2. ***5.6 (oder 7.8)-Phthalyl-1.2-benzo-phenazin, {[Naphtho-1'.2':2.3]-[anthrachinono-1''.2'' (oder 2''.1''):5.6]-pyrazin}*** $C_{24}H_{12}O_2N_2$, Formel I oder II (vgl. a. Nr. 1) *(S. 443)*. Zur Bildung vgl. TERRES, *B.* **46**, 1645. — Braune Nadeln (aus Nitrobenzol oder Chinolin). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaustichig violettroter Farbe. Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung ein rötlichblaues, unlösliches Küpensalz.

2. 2-[Anthrachinonyl-(2)]-[naphtho-1'.2'(bezw. 2'.1'):4.5-imidazol]

$C_{25}H_{14}O_2N_2$, Formel III bezw. IV.

III. N NH C O O   IV. NH N C O O

1-Anilino-2-[anthrachinonyl-(2)]-[naphtho-2'.1':4.5-imidazol] $C_{31}H_{19}O_2N_3$, Formel V. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102. — *B.* Aus Anthrachinon-aldehyd-(2) und 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) in Eisessig (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 291983; *C.* **1916** I, 1287; *Frdl.* **13**, 406). — Gelbes Krystallpulver. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun. Färbt Baumwolle aus brauner Küpe in echten gelben Farbtönen.

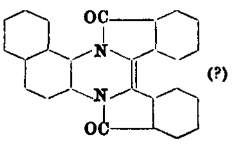
V. $N(NH\cdot C_6H_5)$ N $C\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_4$ VI. $NH\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_4$ N N $C\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CO}>C_6H_4$

1-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-2-[anthrachinonyl-(2)]-[naphtho-2'.1':4.5-imidazol] $C_{39}H_{21}O_4N_3$, Formel VI (S. 397). Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102. — *B.* Beim Behandeln von Anthrachinon-aldehyd-(2) in Eisessig mit einer Lösung des Kupplungsprodukts aus Anthrachinon-diazoniumhydroxyd-(1) und β-Naphthylamin in Nitro- benzol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 291983; *C.* **1916** I, 1287; *Frdl.* **13**, 407). — Orangegelbe Nadeln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. Färbt Baumwolle aus braunroter Küpe rötlichgelb.

1-[Anthrachinonyl-(2)-amino]-2-[anthrachinonyl-(2)]-[naphtho-2'.1':4.5-imidazol] $C_{39}H_{21}O_4N_3$, Formel VI (S. 397). Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102. — *B.* Beim Behandeln von Anthrachinon-aldehyd-(2) in Eisessig mit einer Lösung des Kupplungsprodukts aus Anthrachinon-diazoniumhydroxyd-(2) und β-Naphthylamin in Nitrobenzol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 291983; *C.* **1916** I, 1287; *Frdl.* **13**, 407). — Orangerote Nadeln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Färbt Baumwolle aus rotbrauner Küpe orangerot.

18. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2N_2$.

Dilactam des 2.3-Bis-[2-carboxy-phenyl]-1.4-dihydro-5.6-benzo-chinoxalins(?), 1(CO).2;3.4(CO)-Dibenzoylen-1.4-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin(?) $C_{26}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Verbindung $C_{26}H_{16}O_4N_2$ oder $C_{26}H_{18}O_4N_2$ (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 385) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (LIEB, *M.* **39**, 895). — Rote Nadeln (aus Essigester). F: 323—324°. Löslich in Benzol.



19. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_2N_2$.

1. 2.3-Diphenyl-5.6-phthalyl-chinoxalin, 5.6-Diphenyl-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyrazin] $C_{28}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.2-Diamino-anthrachinon mit Benzil in Eisessig (TERRES, *B.* **46**, 1645). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 282—283° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Xylol, schwerer in Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe. — Mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht ein schwarzblauer Niederschlag.

2. 3.3'-Dibenzoyl-diindolyl-(2.2') $C_{30}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO\cdot C_6H_5)}{NH}>C—C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO\cdot C_6H_5)}{NH}>C_6H_4$. *B.* Aus Diindolyl-(2.2') (S. 75) beim Erhitzen mit Benzoylchlorid oder beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid und darauf mit Benzoylchlorid in Äther (MADELUNG, HAGER, *B.* **49**, 2047). — Krystalle (aus Pyridin + Alkohol oder aus Acetanhydrid). F: 267°. Leicht löslich in Benzol und Pyridin, sehr schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — $K_2C_{30}H_{18}O_2N_2$. Hellgelbe Tafeln. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

20. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_2N_2$.

Dioxo-Verbindungen $C_{28}H_{14}O_2N_2$.

1. *5.6-Phthalyl-[naphtho-2'.3':1.2-phenazin], {[Anthraceno-1'.2':2.3]-[anthrachinono-1''.2'':5.6]-pyrazin}* $C_{28}H_{14}O_2N_2$, Formel I (S. 399), vielleicht Gemisch mit dem Isomeren der Formel II (S. 399). *B.* Aus 1.2-Diamino-anthrachinon und Anthrachinon-(1.2) in siedendem Eisessig (TERRES, *B.* **46**, 1642). — Krystalle (aus Chinolin). Ziemlich leicht löslich in heißem Pyridin, leicht in siedendem Nitrobenzol und Chinolin,

sehr schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure und folgenden Reduktion mit siedendem Chinolin in geringer Menge Indanthren. — Die dunkelgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser oder Eisessig unter Bildung des Sulfats dunkelblau. Löst sich in kalter konzentrierter Salpetersäure mit blaugrüner Farbe, die in der Wärme in Weinrot übergeht. Mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht ein unlösliches grünblaues Salz.

I. II. III.

2. ***5.6-Phthalyl-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, [(Anthrachinono-1'.2':2.3)-(phenanthreno-9''.10'':5.6)-pyrazin]*** $C_{28}H_{14}O_2N_2$, Formel III *(S. 446)*. Goldgelbe Krystalle (aus Chinolin). Ist bei 335° noch nicht geschmolzen (TERRES, *B.* **46**, 1646). Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, Pyridin und Chinolin.

21. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-44}O_2N_2$.

Flavanthren, Indanthrengelb G $C_{28}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 446)*. *B.* Aus 2.2'-Diamino-dianthrachinonyl-(1.1') beim Erhitzen auf 250°, beim Kochen in Nitrobenzol, Pyridin oder Eisessig oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf ca. 50° (SCHOLL, DISCHENDORFER, *B.* **51**, 453). In geringer Menge aus 2.2'-Dioxy- oder 2.2'-Dimethoxy-dianthrachinonyl-(1.1') beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 270° (BENESCH, *M.* **32**, 454). — Liefert beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{28}H_8O_{10}N_6$ (s. u.) (HOLDERMANN, SCHOLL, *B.* **43**, 341).

Verbindung $C_{28}H_8O_{10}N_6$ (Dinitroso-dinitro-dioxy-flavanthren?). *B.* Beim Kochen von Flavanthren mit Salpeterschwefelsäure, neben anderen Produkten (HOLDERMANN, SCHOLL, *B.* **43**, 341). — Gelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in siedendem Nitrobenzol, schwer in siedendem Pyridin und Chinolin mit grüner Farbe, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Sehr schwer löslich in siedender Salpetersäure mit orangegelber, in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit rötlicher Farbe und schwach gelbroter Fluorescenz. — Liefert beim Erwärmen mit ammoniakalischer Ammoniumsulfid-Lösung auf dem Wasserbad Dioxy-tetraamino-flavanthren (Syst. No. 3775). Beim Kochen mit Anilin erhält man eine Verbindung $C_{40}H_{20}O_6N_6$ (s. u.), beim Kochen mit p-Toluidin eine Verbindung $C_{56}H_{38}O_4N_8$ (s. u.).

Verbindung $C_{40}H_{20}O_6N_6$ (Dinitroso-dioxy-dianilino-flavanthren?). *B.* Aus der Verbindung $C_{28}H_8O_{10}N_6$ (s. o.) beim Kochen mit Anilin (HOLDERMANN, SCHOLL, *B.* **43**, 345). — Grüne Nadeln (aus Anilin). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Färbt Baumwolle aus hellblauer Küpe blau.

Verbindung $C_{56}H_{38}O_4N_8$ (Dinitroso-tetra-p-toluidino-flavanthren?). *B.* Aus der Verbindung $C_{28}H_8O_{10}N_6$ (s. o.) beim Kochen mit p-Toluidin (HOLDERMANN, SCHOLL, *B.* **43**, 345). — Blauschwarzes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). Unlöslich in heißer alkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung.

3.3'-Dibrom-flavanthren $C_{28}H_{10}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 447)*. *B.* Aus 3-Brom-2-amino-anthrachinon beim Kochen mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol (ULLMANN, JUNGHANNS, *A.* **399**, 345). Aus 3.3'-Dibrom-2.2'-bis-benzalamino-dianthrachinonyl-(1.1') (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 483) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (U., D.R.P. 248999; *C.* **1912** II, 400; *Frdl.* **11**, 708) oder mit Nitrobenzol und wenig konz. Schwefelsäure (U., J.). — F: ca. 495° (U., J.).

22. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-46}O_2N_2$.

Verbindung $C_{32}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. POSNER, KEMPER, *B.* **57** [1924], 1313. — *B.* Aus Indigo und Phenylessigsäurechlorid beim Erhitzen mit oder ohne Lösungsmittel (z. B. Nitrobenzol) (ENGI, *Z. ang. Ch.* **27**, 146; Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 260243; *C.* **1913** II, 108; *Frdl.* **11**, 293). Bei langem Kochen von Indigo mit Phenylessigester (P.). — Rote Krystalle. Sublimierbar; leicht löslich in heißem Nitrobenzol, Toluol und Xylol mit roter Farbe und gelber Fluorescenz; unlöslich in Wasser, verd. Säuren und verd. Alkalilaugen; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe und gelber Fluorescenz (E.; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 260243). — Bromierung: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 254622; *C.* **1913** I, 357; *Frdl.* **11**, 291. Bei Einw. von rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure, die Wolle und Seide aus saurem Bad carminrot färbt (E.; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 260243). — Verwendung als Körperfarbe und im Zeugdruck: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 254684; *C.* **1913** I, 358; *Frdl.* **11**, 290. Kommt unter dem Namen Lackrot B (Cibalackrot B) in den Handel (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1326).

Verbindung $C_{32}H_{16}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.5'-Dibrom-indigo und Phenylessigsäurechlorid beim Erhitzen (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 260243; *C.* **1913** II, 109; *Frdl.* **11**, 294).— Blaurote Krystalle. Die carminroten Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren gelb.

Verbindung $C_{32}H_{14}O_2N_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo mit Phenylessigsäurechlorid (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 260243; *C.* **1913** II, 109; *Frdl.* **11**, 294). — Blaurote Flocken. Löslich in Xylol mit carminroter Farbe und gelber Fluorescenz. — Verwendung als Körperfarbe: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 254684; *C.* **1913** I, 358; *Frdl.* **11**, 290.

23. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-60}O_2N_2$.

12.12'-Dimethyl-dicöramidonyl-(14.14') $C_{42}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus nicht näher beschriebenem N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-o-tolidin bei Einw. von Kondensationsmitteln (Höchster Farbw., D.R.P. 246337; *C.* **1912** I, 1644; *Frdl.* **11**, 729). — Braunrotes Pulver. Löst sich in Eisessig mit rotbrauner, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Färbt aus der Küpe Baumwolle kupferrot, Wolle rotbraun.

C. Trioxo-Verbindungen.

1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_3H_2O_3N_2$.

1. *3.4.5-Trioxo-pyrazolidin, N.N'-Mesoxalyl-hydrazin* $C_3H_2O_3N_2$ = OC——CO / OC·NH·NH (Ringformel).

[5-Oxo-4-oximino-pyrazolidyliden-(3)]-carbamidsäure-methylester bezw. [5-Oxo-4-oximino-pyrazolinyl-(3)]-carbamidsäure-methylester $C_5H_6O_4N_4$ = HO·N:C——C:N·CO_2·CH_3 / OC·NH·NH bezw. HO·N:C——C·NH·CO_2·CH_3 / OC·NH·N (Ringformeln). *B.* Durch Kochen von 4-Isonitroso-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-azid mit Methanol (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 304). — Ziegelrote Nadeln mit $^3/_4$ CH_3·OH (aus Methanol). Ist bei 80° methanolfrei.

F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Methanol, schwer löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, ziemlich schwer in siedendem Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Sehr leicht löslich in Alkalien mit tiefroter Farbe. — Zersetzt sich bei längerer Einw. von Alkalien. Wird beim Kochen mit Salzsäure weitgehend zersetzt; dabei entsteht in geringer Menge eine Verbindung $(C_3H_3O_2N_3)_x$ (vielleicht
HO·N:C——C══C——C:N·OH
OC·NH·NH HN·NH·CO
) [Gelbe Flocken. Schmilzt nicht bis 300°. Leicht löslich in Natriumcarbonat und Alkalilaugen mit gelbroter Farbe. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung].

[5-Oxo-4-oximino-pyrazolidyliden-(3)]-carbamidsäure-äthylester bezw. **[5-Oxo-4-oximino-pyrazolinyl-(3)]-carbamidsäure-äthylester** $C_6H_8O_4N_4$ =
HO·N:C——C:N·CO_2·C_2H_5
OC·NH·NH
bezw.
HO·N:C——C·NH·CO_2·C_2H_5
OC·NH·N
. *B.* Beim Kochen von 4-Isonitroso-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-azid mit Alkohol (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 305). — Rote Nadeln mit $^3/_4$ CH_3·OH (aus Methanol). Ist bei 80° methanolfrei und schmilzt dann bei 174°.

3.5-Dioxo-4-phenylhydrazono-pyrazolidin bezw. **4-Benzolazo-3.5-dioxo-pyrazolidin** $C_9H_8O_2N_4$ =
C_6H_5·NH·N:C——CO
OC·NH·NH
bezw.
C_6H_5·N:N·HC——CO
OC·NH·NH
bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Mesoxalsäuredihydrazid-phenylhydrazon mit Eisessig (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 239). Aus dem ω.ω'-Bis-[α-phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester]-derivat des Phenylhydrazonomalonsäure-dihydrazids (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 92) durch Kochen mit Eisessig (BÜ., BO.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 266°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

2-Methyl-1-phenyl-3.5-dioxo-4-oximino-pyrazolidin $C_{10}H_9O_3N_3$ =
HO·N:C——CO
OC·N(CH_3)·N·C_6H_5
. *B.* Beim Ansäuern einer wäßr. Lösung von 2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazolon-(3) oder 2-Methyl-1-phenyl-3-chlor-pyrazolon-(5) und Natriumnitrit mit Salzsäure oder Schwefelsäure (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* **46**, 3606, 3609). — Rote Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: ca. 180° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen. Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Salzsäure.

2. ***2.4.5-Trioxo-imidazolidin, N.N'-Oxalyl-harnstoff, Parabansäure*** $C_3H_2O_3N_2$ =
OC·NH
OC·NH
>CO *(S. 449)*. *B.* In geringer Menge aus Oxalursäure beim Kochen mit Eisessig (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1415). Aus Oxalylchlorid und Harnstoff in Äther (BORNWATER, *R.* **31**, 124; BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1392). Aus Alloxansäure bei der Oxydation mit heißer Salpetersäure oder Chromschwefelsäure (BILTZ, HEYN, BERGIUS, *A.* **413**, 70). Zur Darstellung aus Harnsäure und Salpetersäure vgl. BEHREND, ASCHE, *A.* **416**, 226. — Krystalle (aus Alkohol). F: 243—245° (Zers.) (BE., A). 1 Tl. löst sich in ca. 139 Tln. siedendem Äther (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1393). Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 408. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 25°: CALCAGNI, *R. A. L.* [5] **25** I, 646. Wirkung auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Diazoessigesters in wäßr. Lösung: CA. — Einw. von Sonnenlicht auf Parabansäure in wäßrig-alkoholischem Ammoniak und in verd. Alkohol: PATERNÒ, *G.* **44** I, 241. Parabansäure zersetzt sich in alkal. Hypochlorit- oder Hypobromit-Lösung unter Entwicklung von freiem Stickstoff (BILTZ, BEHRENS, *B.* **43**, 1998; vgl. v. CORDIER, *M.* **33**, 766, 782). — Parabansäure tritt im Harn der Hunde nach subcutaner Injektion zum Teil unverändert, zum Teil als Oxalsäure auf (POHL, *Z. exp. Path. Ther.* **8**, 310, 311; *C.* **1910** II, 1233). Bestimmung im Harn: POHL. — Gibt mit Phenol und alkal. Hypochlorit-Lösung eine braungelbe Färbung (THOMAS, *Bl.* [4] **11**, 798). Gibt mit Ninhydrin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 475) in ammoniakalischer Lösung eine blaue Färbung (NEUBERG, *Bio. Z.* **56**, 503).

Hydrat $C_3H_2O_3N_2 + H_2O$ *(S. 450)*. Konnte nicht wieder erhalten werden; das von TOLLENS, WAGNER, *A.* **166**, 322; T., *A.* **175**, 227 beschriebene Produkt war vermutlich Alloxanmonohydrat (BEHREND, ASCHE, *A.* **416**, 227; vgl. MENSCHUTKIN, *A.* **172**, 75 Anm.).

Verbindung $C_4H_6O_4N_4$ *(S. 451)* (im Ergw. Bd. III/IV, S. 34 als Amidooxalyl-biuret abgehandelt) ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienenen Arbeit von PINGUET, *C. r.* **196** [1933], 112 [1]) als ein Gemisch aus

[1]) Vgl. dazu BILTZ, ROBL, *B.* **53** [1920], 1979 und die im Ergw. Bd. III/IV, S. 34 im Artikel Amidooxalyl-biuret angeführte Literatur.

5-Oxy-allantoin und Oxalsäurediureid(?) zu betrachten. Die aus dieser Verbindung durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 130—140° erhaltene Verbindung $C_4H_5O_3N_3$ ist im Ergw. Bd. III/IV, S. 34 beschrieben.

2.5-Dioxo-4-imino-imidazolidin, Parabansäure-imid-(4), 5-Imino-hydantoin, Allantoxaidin $C_3H_3O_2N_3$ = $\begin{matrix}HN:C\cdot NH\\ OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 451)*. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 5,85 g saurem allantoxansaurem Kalium in 150 cm³ heißem Wasser mit 29,3 cm³ 1 n-Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Biltz, Giesler, *B.* **46**, 3414). Beim Behandeln von neutralem allantoxansaurem Barium mit verd. Schwefelsäure oder beim Erhitzen von neutralem allantoxansaurem Ammonium auf 100—150° (Moore, Thomas, *Am. Soc.* **40**, 1126). — Krystallisiert aus Wasser in Prismen mit mehr als 1 Mol H_2O; enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure 1 H_2O; ist bei 110° wasserfrei (M., Th.; vgl. B., G.). Allantoxaidin zersetzt sich nach M., Th. oberhalb 250°, ohne zu schmelzen, während es nach B., G. bei 282° (korr.) unter Zersetzung schmilzt. Leicht löslich in Eisessig und siedendem Wasser, schwer in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther (B., G.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (B., G.). — Beständig gegen Wasserstoffperoxyd; recht widerstandsfähig gegen salpetrige Säure und rauchende Salpetersäure (M., Th.). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid Formyl-acetyl-biuret (Ergw. Bd. III/IV, S. 33) (B., G.).

2.5-Dioxo-4-carboxyimino-imidazolidin, Parabansäure-carboxyimid-(4), Allantoxansäure, Oxonsäure $C_4H_3O_4N_3$ = $\begin{matrix}HO_2C\cdot N:C\cdot NH\\ OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 451)*. *B.* Zur Bildung aus Allantoin und Kaliumpermanganat in Gegenwart von kalter Kalilauge vgl. Biltz, Giesler, *B.* **46**, 3413. Das Natriumsalz entsteht bei der Oxydation von Harnsäure mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge (Venable, *Am. Soc.* **40**, 1106, 1117; vgl. Moore, Thomas, *Am. Soc.* **40**, 1124). Zur Bildung aus der Verbindung $C_4H_6O_4N_4$ (S. 401) bei der Einw. von starker Kalilauge vgl. Biltz, Topp, *B.* **46**, 1406; B., Robl, *B.* **53** [1920], 1980; Pinguet, *C. r.* **196** [1933], 113. — Das neutrale Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen auf 100—150° Allantoxaidin (M., Th.). Das Natriumsalz gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung (V.) oder beim Erhitzen mit Bromwasser (M., Th.) Cyanursäure. Zur Bildung von Hydroxonsäure bei der Reduktion der Alkali-Allantoxanate mit Natriumamalgam in Wasser vgl. B., G.; M., Th. Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure auf überschüssiges allantoxansaures Kalium bei Wasserbadtemperatur erhält man Allantoxaidin (B., G.). — $(NH_4)_2C_4HO_4N_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser); bei 110° beginnt langsame Zersetzung (Venable, *Am. Soc.* **40**, 1118; vgl. M., Th.). — $KC_4H_2O_4N_3$ (B., G.; M., Th.). Nadeln (aus Wasser). Färbt sich von ca. 260° an gelblich, von ca. 290° ab braun und zersetzt sich wenig oberhalb 360° (B., G.). 6 Tle. lösen sich in 100 Tln. siedendem Wasser (B., G.). Kaum löslich in Alkohol (B., G.). — $Ba(C_4H_2O_4N_3)_2 + 4$ oder $6H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (V.; vgl. M., Th.).

1-Methyl-2.4.5-trioxo-imidazolidin, Methylparabansäure $C_4H_4O_3N_2$ = $\begin{matrix}OC\text{——}NH\\ OC\cdot N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 452)*. *B.* Aus 1-Methyl-2.4-dioxo-5-oximino-imidazolidin beim Behandeln mit konz. Salzsäure (E. Schmidt, *Ar.* **250**, 335; Schm., Thumann, *Ar.* **250**, 361) oder mit 4%igem Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung (Schm., Th.). Bei der Einw. von Salzsäure auf 5-Isonitroso-kreatinin (Schm., *Ar.* **250**, 346; Schm., Hennig, *Ar.* **250**, 373). Beim Erwärmen von 1-Methyl-5-oxy-4.5-diamino-4-ureido-imidazolidon-(2)(?) (S. 403) mit 10%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (Grohmann, *A.* **382**, 64, 74). Beim Kochen von Oxalsäure-bis-methylureid (Ergw. Bd. III/IV, S. 331) mit Eisessig (Biltz, Topp, *B.* **46**, 1394, 1415). Neben Oxalsäure-bis-methylureid bei der Einw. von Oxalylchlorid auf N-Methyl-harnstoff in siedendem Äther (Biltz, Topp, *B.* **46**, 1393). Beim Sättigen einer Suspension von Methylacetylparabansäure in Alkohol mit Chlorwasserstoff (Biltz, Topp, *B.* **46**, 1395). Aus 4.5.5-Trioxy-2.6-dioxo-3.4-dimethyl-hexahydropyrimidin oder 4.5.5-Trioxy-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3637) bei der Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat-Lösung in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (Behrend, Henkel, *A.* **378**, 180, 186). Beim Erhitzen von ω-Methyl-oxalursäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 331) mit Acetylchlorid im Rohr auf 120—130° (Behrend, *B.* **52**, 424). Beim Kochen von 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid (Syst. No. 3703) (Biltz, Topp, *B.* **44**, 1532) oder von 3-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α.ω-dimethylureid] (Syst. No. 3703) (Biltz, Strufe, *A.* **404**, 164) mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure. — Krystalle (aus Wasser). Rhombisch (Johnsen, *B.* **46**, 1394; vgl. Behrend, Henkel). F: 150—152° (Behrend, Henkel), 152—153° (Schm.), 154° (Biltz, Strufe), 153—155° (Grohmann). Kp_{13}: 201—202° (Biltz, Topp, *B.* **46**, 1394). Sehr leicht löslich

in Alkohol und Methanol, leicht in Essigester und Wasser, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1394). — Gibt bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) ein Gemisch gleicher Mengen von 1-Methyl-hydantoin und 3-Methyl-hydantoin (BILTZ, HEYN, *B.* **45**, 1669). Liefert beim Kochen mit 25%iger Salzsäure Methylamin und Ammoniumtetraoxalat $(NH_4)H_3(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ (SCHM.; SCHM., HENNIG). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht ω-Methyl-oxalursäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 331) (BEHREND, HENKEL). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man Methylacetylparabansäure (S. 406) (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1394). — $Hg(C_4H_3O_3N_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen (SCHM.). — Methylparabansaures Phenylhydrazin $C_6H_8N_2 + C_4H_4O_3N_2$. *B.* Aus Methylparabansäure und salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (SCHM., THUMANN). Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 218—219°. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aceton.

1-Methyl-5-oxy-4.5-diamino-4-ureido-imidazolidon-(2)(?) $C_5H_{12}O_3N_6 = (H_2N\cdot CO\cdot HN)(H_2N)C$——NH / $(H_2N)(HO)C\cdot N(CH_3)$ >CO(?). *B.* Aus 3-Methyl-harnsäure oder 7-Methyl-harnsäure und Kaliumferricyanid in wäßr. Ammoniak (GROHMANN, *A.* **382**, 68, 79). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 185—187°. Löst sich in 240 Tln. kaltem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Wasser eine Verbindung $C_5H_{13}O_5N_5$ (vielleicht das Ammoniumsalz der Ureido-[ω-methyl-ureido]-glykolsäure), eine amorphe Substanz, Ammoniak und Harnstoff. Beim Erwärmen mit 10%iger Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man Methylparabansäure. Beim Kochen mit verd. Kalilauge entsteht eine Verbindung $C_5H_{10}O_5N_4$(?) (vielleicht Ureido-[ω-methyl-ureido]-glykolsäure) (s. u.) neben Harnstoff und Ammoniumoxalat.

Verbindung $C_5H_{10}O_5N_4$(?) [vielleicht Ureido-(ω-methyl-ureido)-glykolsäure $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(OH)(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$]. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 1-Methyl-5-oxy-4.5-diamino-4-ureido-imidazolidon-(2)(?) (s. o.) mit Kalilauge (GROHMANN, *A.* **382**, 75). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 185—190°. — Gibt beim Kochen mit Wasser Ammoniak und ω-Methyl-oxalursäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 331).

Verbindung $C_5H_{13}O_5N_5$ (Ammoniumsalz der Verbindung $C_5H_{10}O_5N_4$?). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 1-Methyl-5-oxy-4.5-diamino-4-ureido-imidazolidon-(2)(?) mit Wasser (GROHMANN, *A.* **382**, 64, 71). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 180—182°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Verdünnte Kalilauge bewirkt bereits in der Kälte starke Ammoniak-Entwicklung. Zerfällt bei der Einw. von Salzsäure in ω-Methyl-oxalursäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 331), Harnstoff und Ammoniak. — Silbersalz. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 204°, ohne zu schmelzen.

1-Methyl-2.4-dioxo-5-oximino-imidazolidin, 1-Methyl-parabansäure-oxim-(5) $C_4H_5O_3N_3 =$ OC——NH / $HO\cdot N:C\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Kreatinin oder 5-Isonitroso-kreatinin in kalter Salpetersäure (D: 1,140) (E. SCHMIDT, *Ar.* **250**, 333, 347; SCHM., THUMANN, *Ar.* **250**, 352). Beim Behandeln von 1-Methyl-hydantoin mit Nitroprussidnatrium in alkal. Lösung und folgenden Ansäuern mit Essigsäure (SCHM.). — Nadeln (aus Wasser). F: 193—194° (Zers.). Löst sich in Ammoniak, verd. Natronlauge und mit schwach saurer Reaktion in Wasser (SCHM., TH.). Löst sich in warmer konzentrierter Salzsäure unter Zersetzung in Methylparabansäure und Hydroxylamin; dieselbe Zersetzung findet beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure statt (SCHM., TH.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei 50—60° die Verbindung $(C_4H_4O_3N_3)_2$(?) (s. u.), Ammoniak, Methylamin und Oxalsäure (SCHM., TH.). Bei der Reduktion mit 4%igem Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung erhält man Methylparabansäure und Ammoniak (SCHM., TH.). Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Ammoniak, Methylamin, Kohlendioxyd und Oxalsäure (SCHM., TH.). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 3-Methyl-1-acetyl-parabansäure-oximacetat-(4) (SCHM., TH.). Reagiert mit salzsaurem Phenylhydrazin in warmer, natriumacetathaltiger wäßriger Lösung unter Bildung von 1-Methyl-parabansäure-phenylhydrazon-(5) (SCHM., TH.). — Besitzt keine basischen Eigenschaften (SCHM., TH.). Mit Silbernitrat in wäßr. Lösung entsteht ein lichtempfindliches, in Wasser unlösliches, in Ammoniak und Salpetersäure lösliches Silbersalz $AgC_4H_6O_4N_3$ (vielleicht das Silbersalz des Methyloxalursäure-oxims) (SCHM., TH.).

Verbindung $(C_4H_4O_3N_3)_2$(?). *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-parabansäure-oxim-(5) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf 50—60° (E. SCHMIDT, THUMANN, *Ar.* **250**, 366). — Nadeln (bei schneller Krystallisation aus Wasser), die bei 270° noch nicht schmelzen, oder Warzen mit $2H_2O$ (bei langsamer Krystallisation aus Wasser). — Indifferent gegen konz. Salzsäure und gegen Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung.

1-Methyl-4-oxo-2-imino-5-oximino-imidazolidin, 1-Methyl-parabansäure-imid-(2)-oxim-(5), 5-Isonitroso-kreatinin $C_4H_6O_2N_4 = \begin{array}{l}OC——NH\\HO\cdot N:\dot{C}\cdot N(CH_3)\end{array}\!\!>C:NH$ *(S. 453)*. *B.* In geringer Menge neben viel 1-Methyl-parabansäure-oxim-(5) (S. 403) bei der Einw. von Natriumnitrit auf Kreatinin in kalter Salpetersäure (D: 1,140); man trennt durch warmen Alkohol, in dem sich nur 1-Methyl-parabansäure-oxim-(5) löst (E. SCHMIDT, *Ar.* **250**, 333, 345; SCHM., HENNIG, *Ar.* **250**, 380; SCHM., THUMANN, *Ar.* **250**, 352). — Farblose Nadeln (aus Wasser), die bei 250° bräunlich werden, ohne zu schmelzen (SCHM.; SCHM., H.). Schwer löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther; leicht löslich in verd. Natronlauge und in verd. Mineralsäuren (SCHM., H.). — Liefert beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad Methylguanidin (SCHM., H.). Bei der Einw. von Salzsäure entstehen je nach den Versuchsbedingungen außer salzsaurem 5-Isonitroso-kreatinin Methylparabansäure, Hydroxylamin, Ammoniak, Methylamin und Ammoniumtetraoxalat (SCHM., H.). Geht bei der Einw. von Natriumnitrit in kalter Salpetersäure (D: 1,140) in 1-Methyl-parabansäure-oxim-(5) über (SCHM.). — $AgC_4H_5O_2N_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Voluminöser Niederschlag. Verliert das Wasser bei 125° (SCHM., H.). — $C_4H_6O_2N_4 + HCl + H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich unter Aufschäumen bei 200—205° (SCHM., H.). — Nitrat. Blättchen, die sich bei 123—125° zersetzen (SCHM.). — $2C_4H_6O_2N_4 + 2HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 194—196°. — $C_4H_6O_2N_4 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 187°. Leicht hydrolysierbar (SCHM., H.). — $2C_4H_6O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. Schmilzt noch nicht bei 250° (SCHM., H.). Leicht löslich.

1-Methyl-2.4-dioxo-5-phenylhydrazono-imidazolidin, 1-Methyl-parabansäure-phenylhydrazon-(5) $C_{10}H_{10}O_2N_4 = \begin{array}{l}OC——NH\\C_6H_5\cdot NH\cdot N:\dot{C}\cdot N(CH_3)\end{array}\!\!>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-parabansäure-oxim-(5) mit salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (E. SCHMIDT, THUMANN, *Ar.* **250**, 358). — Grünschimmernde Nadeln oder Blättchen (aus Aceton + Wasser). F: 238—240°. Leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser.

1.3-Dimethyl-2.4.5-trioxo-imidazolidin, Dimethylparabansäure, Cholestrophan $C_5H_6O_3N_2 = \begin{array}{l}OC\cdot N(CH_3)\\O\dot{C}\cdot N(CH_3)\end{array}\!\!>CO$ *(S. 453)*. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-harnstoff und Oxalylchlorid (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1396; BORNWATER, *R.* **31**, 128) oder Äthoxalylchlorid (BILTZ, T., *B.* **46**, 1396). Aus 1.3-Dimethyl-2-thio-parabansäure beim Kochen mit 2n-Salzsäure oder 5%iger Salpetersäure (BILTZ, T., *B.* **46**, 1401). Bei der Oxydation von 1.3-Dimethyl-imidazolon-(2)-carbonsäure-(4 bezw. 5) mit Chromtrioxyd (BEYTHIEN, *A.* **389**, 231). Aus 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid bei der Destillation für sich, bei der Einw. von salpetriger Säure in kalter wäßriger Lösung oder von 3%igem Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ammoniak oder beim Kochen mit Chromschwefelsäure (BILTZ, KREBS, *B.* **43**, 1598). Aus 1.3-Dimethyl-5-methylamino-hydantoin (Acekaffin) (Syst. No. 3774) beim Kochen mit Chromschwefelsäure (BILTZ, KREBS, *B.* **44**, 301). Aus Dimethylalloxan beim Kochen mit 2n-Salzsäure (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 146). Aus 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester beim Kochen mit 2n-Salzsäure oder mit Chromschwefelsäure (BILTZ, STRUFE). Aus 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol (Syst. No. 4172) beim Kochen mit 2n-Salzsäure (BILTZ, STRUFE). Beim Erhitzen von 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol mit Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid im Rohr auf dem Wasserbad (BILTZ, HEYN, *B.* **45**, 1674). Bei der Oxydation von 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (Syst. No. 4156) mit Bleidioxyd in Wasser unter Durchleiten von Kohlendioxyd (BILTZ, KREBS, *B.* **44**, 300). — F: 154° (korr.) (BILTZ, T., *B.* **46**, 1396; BILTZ, STRUFE; BILTZ, KREBS, *B.* **43**, 1599). Kp_{13}: 148—150° (BILTZ, T., *B.* **46**, 1396). — Gibt bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 1.3-Dimethyl-hydantoin und N.N'-Dimethyl-oxamid (BILTZ, HEYN).

1-Äthyl-2.4.5-trioxo-imidazolidin, Äthylparabansäure $C_5H_6O_3N_2 = \begin{array}{l}OC——NH\\O\dot{C}\cdot N(C_2H_5)\end{array}\!\!>CO$ *(S. 453)*. *B.* Aus N-Äthyl-harnstoff und Oxalylchlorid (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1397). Beim Kochen von Oxalsäure-bis-äthylureid (Ergw. Bd. III/IV, S. 354) mit Eisessig (B., T., *B.* **46**, 1397, 1415). Zur Bildung aus 1-Äthyl-2-thio-parabansäure und Silbernitrat in heißem Alkohol vgl. B., T., *B.* **46**, 1387, 1404; ANDREASCH, *M.* **37**, 649 Anm. Beim Kochen von 3-Äthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid oder von 9-Äthyl-harnsäureglykol mit Chromschwefelsäure (B., T., *B.* **46**, 1398). — F: 127° (A.), 127—128° (B., T., *B.* **46**, 1397, 1398, 1404). Kp_{13}: 195—196° (B., T., *B.* **46**, 1397). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Essigester und Aceton, löslich in Eisessig, Alkohol, Methanol, Äther und Benzol, sehr schwer löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther (B., T., *B.* **46**, 1397). — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser Oxalsäure und N-Äthylharnstoff (B., T., *B.* **46**, 1398).

1.3 - Diäthyl - 2.4.5 - trioxo - imidazolidin, Diäthylparabansäure $C_7H_{10}O_3N_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(C_2H_5) \\ OC\cdot N(C_2H_5) \end{matrix}\Big>CO$ (*S. 454*). *B.* Aus N.N'-Diäthyl-harnstoff und Oxalylchlorid (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1398). Beim Kochen von 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid mit Chromschwefelsäure (B., T., *B.* **44**, 1521). — F: 49—51°; Kp_{13}: 138—140° (B., T., *B.* **46**, 1398).

1 - Isobutyl - 2.4.5 - trioxo - imidazolidin, Isobutylparabansäure $C_7H_{10}O_3N_2$ = $\begin{matrix} OC\text{———}NH \\ OC\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2] \end{matrix}\Big>CO$. *B.* Aus nicht näher beschriebener 1-Isobutyl-2-thio-parabansäure (erhalten beim Einleiten von Dicyan in eine alkoh. Lösung von N-Isobutyl-thioharnstoff und Abdampfen des Reaktionsgemisches mit konz. Salzsäure) und Silbernitrat in Alkohol (NÄGELE, *M.* **33**, 949). — Schuppen (aus Wasser). F: 125°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

1 - Isoamyl - 2.4.5 - trioxo - imidazolidin, Isoamylparabansäure $C_8H_{12}O_3N_2$ = $\begin{matrix} OC\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_5H_{11}) \end{matrix}\Big>CO$. *B.* Aus 1-Isoamyl-2-thio-parabansäure beim Behandeln mit konzentrierter wäßriger Silbernitrat-Lösung in Alkohol (STIEGER, *M.* **37**, 642). — Nadeln. F: 106°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

1 - Phenyl - 2.4.5 - trioxo - imidazolidin, Phenylparabansäure $C_9H_6O_3N_2$ = $\begin{matrix} OC\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}\Big>CO$ (*S. 454*). *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-harnstoff mit Oxalylchlorid in Äther (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1399) oder in wasserfreiem Benzol (FIGEE, *R.* **34**, 310). — Blättchen (aus Wasser) (B., T.), Schuppen (aus Alkohol) (FI.). F: 208° (FI.), 213—214° (korr.) (B., T.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (FI.).

3 - Isoamyl - 1 - phenyl - 2.4.5 - trioxo - imidazolidin, Isoamylphenylparabansäure $C_{14}H_{16}O_3N_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(C_5H_{11}) \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}\Big>CO$. *B.* Aus 3-Isoamyl-1-phenyl-2-thio-parabansäure beim Behandeln mit Silbernitrat in alkoh. Lösung (STIEGER, *M.* **37**, 644). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther.

1.3 - Diphenyl - 2.4.5 - trioxo - imidazolidin, N.N' - Oxalyl - carbanilid, Diphenylparabansäure $C_{15}H_{10}O_3N_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(C_6H_5) \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}\Big>CO$ (*S. 455*). *B.* Beim Kochen von N.N'-Diphenyl-harnstoff mit Oxalylchlorid in Äther (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1399) oder in wasserfreiem Benzol (FIGEE, *R.* **34**, 307). — F: 202° (korr.) (B., T.), 206—207° (F.). In 100 Tln. Alkohol lösen sich ca. 2,3 Tle. (B., T.).

1.3 - Bis - [4 - brom - phenyl] - 2.4.5 - trioxo - imidazolidin, Bis - [4 - brom - phenyl] - parabansäure $C_{15}H_8O_3N_2Br_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(C_6H_4Br) \\ OC\cdot N(C_6H_4Br) \end{matrix}\Big>CO$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-harnstoff mit Oxalylchlorid in Äther auf dem Wasserbad (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1400). — Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, Methanol, Benzol und Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Äther, kaum löslich in Petroläther.

3-Isoamyl-1-p-tolyl-2.4.5-trioxo-imidazolidin, Isoamyl - p - tolyl - parabansäure $C_{15}H_{18}O_3N_2$ = $\begin{matrix} OC\text{——}N(C_5H_{11}) \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{matrix}\Big>CO$. *B.* Beim Behandeln von 3-Isoamyl-1-p-tolyl-2-thio-parabansäure mit Silbernitrat in alkoh. Lösung (STIEGER, *M.* **37**, 648). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

1 - Benzyl - 2.4.5 - trioxo - imidazolidin, Benzylparabansäure $C_{10}H_8O_3N_2$ = $\begin{matrix} OC\text{———}NH \\ OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5) \end{matrix}\Big>CO$. *B.* Beim Kochen von N-Benzyl-harnstoff mit Oxalylchlorid in Äther (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1399). — Krystalle (aus Wasser). F: 167—169° (korr.). Sehr leicht löslich in Essigester, Aceton und Eisessig, leicht in Alkohol, Methanol, Chloroform und Benzol, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Äther, kaum in Petroläther. 100 Tle. siedendes Wasser lösen ca. 1,5 Tle.

1.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-2.4.5-trioxo-imidazolidin, Bis-[4-oxy-phenyl]-parabansäure $C_{15}H_{10}O_5N_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(C_6H_4\cdot OH) \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot OH) \end{matrix}\Big>CO$. *B.* Beim Behandeln von 1.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-

2-thio-parabansäure mit Silbernitrat in alkoh. Lösung (STIEGER, *M*. **37**, 646). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 360°. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther.

3-Methyl-1-acetyl-2.4.5-trioxo-imidazolidin, Methylacetylparabansäure $C_6H_6O_4N_2$ = OC——N(CH$_3$)>CO / OC·N(CO·CH$_3$). *B.* Beim Kochen von Methylparabansäure mit Acetanhydrid (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1395). Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff in siedendem Äther oder Acetanhydrid (BI., T.). In geringer Menge beim Erhitzen von ω-Methyl-oxalursäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 331) mit Acetylchlorid im Rohr auf 120—130° (BEHREND, *B.* **52**, 424). Aus Methylparabansäure und Acetylchlorid (BE.). — Blättchen (aus Eisessig oder Acetanhydrid oder Alkohol). F: 183—185° (BI., T.), 181—183° (BE.). Mäßig löslich in Alkohol, Methanol und Wasser, schwer in Eisessig und Acetanhydrid, sehr schwer in Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Petroläther (BI., T.). — Zersetzt sich weitgehend beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (BI., T.). Liefert bei Behandlung mit alkoh. Salzsäure Methylparabansäure (BI., T.).

3-Methyl-1-acetyl-parabansäure-oximacetat-(4) $C_8H_9O_5N_3$ = CH$_3$·CO·O·N:C——N(CH$_3$)>CO / OC·N(CO·CH$_3$). *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-parabansäure-oxim-(5) mit Acetanhydrid (E. SCHMIDT, THUMANN, *Ar.* **250**, 359). — Blättchen (aus Aceton). F: 186°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser.

3-Methyl-1(?)-acetyl-parabansäure-imid-(2)-oximacetat-(4) $C_8H_{10}O_4N_4$ = CH$_3$·CO·O·N:C——N(CH$_3$)>C:NH(?) / OC·N(CO·CH$_3$). *B.* Beim Lösen von 5-Isonitroso-kreatinin (S. 404) in siedendem Acetanhydrid (E. SCHMIDT, HENNIG, *Ar.* **250**, 377). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°.

1.1'-Äthylen-bis-[3-äthyl-parabansäure] $C_{12}H_{14}O_6N_4$ = OC·N(C$_2$H$_5$)>CO / OC———N<—CH$_2$·CH$_2$—>N———CO / OC<N(C$_2$H$_5$)·CO. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 1.1'-Äthylen-bis-[3-äthyl-2-thio-parabansäure] mit konz. Silbernitrat-Lösung auf dem Wasserbad (NÄGELE, *M.* **33**, 960). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther und Wasser.

1.1'-Äthylen-bis-[3-allyl-parabansäure] $C_{14}H_{14}O_6N_4$ = OC·N(CH$_2$·CH:CH$_2$)>CO / OC———N<—CH$_2$·CH$_2$—>N———CO / OC<N(CH$_2$·CH:CH$_2$)·CO. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 1.1'-Äthylen-bis-[3-allyl-2-thio-parabansäure] mit konz. Silbernitrat-Lösung auf dem Wasserbad (NÄGELE, *M.* **33**, 963). — Blättchen. F: 182°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol.

4.5-Dioxo-2-thion-imidazolidin, N.N'-Oxalyl-thioharnstoff, 2-Thio-parabansäure $C_3H_2O_2N_2S$ = OC·NH>CS / OC·NH *(S. 460).* Die von MICHAEL (*J. pr.* [2] **49**, 35) als solche beschriebene Verbindung ist identisch mit dem von NENCKI (*B.* **7**, 780) gewonnenen Additionsprodukt aus 2 Mol Thioharnstoff und 1 Mol Oxalsäurediäthylester $2CH_4N_2S + C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(Hptw. Bd. III, S. 184);* 2-Thio-parabansäure entsteht bei der Einw. von Oxalylchlorid auf Thioharnstoff in siedendem Äther (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1391, 1400, 1401, 1402). — Rotgelbe Krystalle (aus Essigester). F: 215—220° (Zers.) (B., T.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser, etwas schwerer in Essigester und Eisessig, noch schwerer in Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther (B., T.). — Das Silbersalz gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° 1.3-Dimethyl-2-thioparabansäure (B., T.).

1-Methyl-4.5-dioxo-2-thion-imidazolidin, 1-Methyl-2-thio-parabansäure $C_4H_4O_2N_2S$ = OC——NH>CS / OC·N(CH$_3$) *(S. 460).* *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-2-thio-parabansäure-oxim-(4) mit Salzsäure auf dem Wasserbad (E. SCHMIDT, *Ar.* **250**, 339 Anm.; **258**, 233). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 108—109° (SCHM., *Ar.* **250**, 339 Anm.). Schwer löslich in heißem Ligroin und siedendem Petroläther (SCHM., *Ar.* **250**, 339 Anm.).

1-Methyl-5-oxo-4-oximino-2-thion-imidazolidin, 1-Methyl-2-thio-parabansäure-oxim-(4) $C_4H_5O_2N_3S = \begin{array}{l} HO\cdot N:C\text{——}NH \\ OC\cdot N(CH_3) \end{array}\!\!>\!CS$. *B.* Aus 3-Methyl-2-thio-hydantoin beim Behandeln mit Natriumnitrit in kalter Salpetersaure oder mit Nitroprussidnatrium in alkal. Lösung und folgenden Ansäuern mit Essigsäure (E. SCHMIDT, *Ar.* **250**, 339 Anm.; **256**, 311; **258**, 233). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol), blaßgelbe Nadeln (aus Wasser), fast farblose Krystalle (aus Chloroform). F: 219° (Zers.) (SCH., *Ar.* **250**, 339 Anm.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in siedendem Wasser (SCH., *Ar.* **250**, 339 Anm.). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf dem Wasserbad Hydroxylamin und 1-Methyl-2-thio-parabansäure (SCH., *Ar.* **250**, 339 Anm.; **258**, 233).

1.3-Dimethyl-4.5-dioxo-2-thion-imidazolidin, 1.3-Dimethyl-2-thio-parabansäure, Thiocholestrophan $C_5H_6O_2N_2S = \begin{array}{l} OC\cdot N(CH_3) \\ OC\cdot N(CH_3) \end{array}\!\!>\!CS$ *(S. 460). B.* Aus dem Silbersalz der 2-Thio-parabansäure beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1401). Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf N.N'-Dimethyl-thioharnstoff in siedendem Äther (B., T.). — Nadeln (aus Methanol), gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 113° bis 115°. Kp_{13}: 153—155°.

1-Äthyl-4.5-dioxo-2-thion-imidazolidin, 1-Äthyl-2-thio-parabansäure $C_5H_6O_2N_2S = \begin{array}{l} OC\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_2H_5) \end{array}\!\!>\!CS$ *(S. 460). B.* Aus N-Äthyl-thioharnstoff und Oxalylchlorid in siedendem Äther (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1403). — F: 65—69° (B., T.). Sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Essigester und Tetrachlorkohlenstoff, kaum löslich in Petroläther (B., T.). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Silbernitrat-Lösung auf dem Wasserbad Äthylparabansäure (B., T.; ANDREASCH, *M.* **37**, 649 Anm.).

1.3-Diäthyl-4.5-dioxo-2-thion-imidazolidin, 1.3-Diäthyl-2-thio-parabansäure $C_7H_{10}O_2N_2S = \begin{array}{l} OC\cdot N(C_2H_5) \\ OC\cdot N(C_2H_5) \end{array}\!\!>\!CS$ *(S. 460).* Kp_{13}: 148—150° (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1399).

1-Isoamyl-4.5-dioxo-2-thion-imidazolidin, 1-Isoamyl-2-thio-parabansäure $C_8H_{12}O_2N_2S = \begin{array}{l} OC\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_5H_{11}) \end{array}\!\!>\!CS$. *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine alkoh. Lösung von N-Isoamyl-thioharnstoff und Abdampfen des Reaktionsgemisches mit Salzsäure (STIEGER, *M.* **37**, 641). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer. — Gibt beim Behandeln mit konzentrierter wäßriger Silbernitrat-Lösung in Alkohol Isoamylparabansäure.

3-Isoamyl-1-phenyl-4.5-dioxo-2-thion-imidazolidin, 3-Isoamyl-1-phenyl-2-thio-parabansäure $C_{14}H_{16}O_2N_2S = \begin{array}{l} OC\cdot N(C_5H_{11}) \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{array}\!\!>\!CS$. *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine alkoh. Lösung von N-Isoamyl-N'-phenyl-thioharnstoff und Abdampfen des Reaktionsgemisches mit Salzsäure (STIEGER, *M.* **37**, 643). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in organischen Mitteln; sehr leicht löslich in Aceton, unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Behandeln mit Silbernitrat in alkoh. Lösung Isoamylphenylparabansäure.

1.3-Diphenyl-4.5-dioxo-2-thion-imidazolidin, 1.3-Diphenyl-2-thio-parabansäure $C_{15}H_{10}O_2N_2S = \begin{array}{l} OC\cdot N(C_6H_5) \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{array}\!\!>\!CS$ *(S. 462). B.* Aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und Oxalylchlorid in siedendem Äther (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1404). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 228—230° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton und Essigester, leicht in Eisessig und Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Methanol und Tetrachlorkohlenstoff, kaum löslich in Äther, Wasser und Petroläther.

3-Isoamyl-1-p-tolyl-4.5-dioxo-2-thion-imidazolidin, 3-Isoamyl-1-p-tolyl-2-thio-parabansäure $C_{15}H_{18}O_2N_2S = \begin{array}{l} OC\text{——}N(C_5H_{11}) \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{array}\!\!>\!CS$. *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine alkoh. Lösung von N-Isoamyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff und Abdampfen des Reaktionsgemisches mit Salzsäure (STIEGER, *M.* **37**, 648). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Löslich in organischen Solvenzien. — Liefert beim Behandeln mit Silbernitrat in alkoh. Lösung Isoamyl-p-tolyl-parabansäure.

1.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-4.5-dioxo-2-thion-imidazolidin, 1.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-2-thio-parabansäure $C_{15}H_{10}O_4N_2S$ = $\begin{matrix}OC\cdot N(C_6H_4\cdot OH)\\ |\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot OH)\end{matrix}\!\!>CS$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-thioharnstoff und Dicyan analog der vorangehenden Verbindung (STIEGER, *M.* **37**, 646). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich teilweise bei 360°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig und Äther, unlöslich in Petroläther und Chloroform. — Gibt beim Behandeln mit Silbernitrat in alkoh. Lösung Bis-[4-oxy-phenyl]-parabansäure.

1.1'-Äthylen-bis-[3-äthyl-2-thio-parabansäure] $C_{12}H_{14}O_4N_4S_2$ = $\begin{matrix}OC\cdot N(C_2H_5)\\ |\\ OC \text{———} N\end{matrix}\!\!>CS\quad SC\!\!<\!\!\begin{matrix}N(C_2H_5)\cdot CO\\ |\\ N\text{———}CO\end{matrix}$ (N—$CH_2\cdot CH_2$—N). *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine alkoh. Lösung von N.N'-Bis-[äthyl-thiocarbaminyl]-äthylendiamin und Abdampfen des Reaktionsgemisches mit Salzsäure (NÄGELE, *M.* **33**, 959). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich unter Schwärzung von 210° ab, schmilzt noch nicht bei 260°. Löslich in Aceton, schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Liefert beim Erwärmen in alkoh. Lösung mit konzentrierter wäßriger Silbernitrat-Lösung auf dem Wasserbad 1.1'-Äthylen-bis-[3-äthyl-parabansäure].

1.1'-Äthylen-bis-[3-allyl-2-thio-parabansäure] $C_{14}H_{14}O_4N_4S_2$ = $\begin{matrix}OC\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\\ |\\ OC \text{———} N\end{matrix}\!\!>CS\quad SC\!\!<\!\!\begin{matrix}N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO\\ |\\ N\text{———}CO\end{matrix}$ (N—$CH_2\cdot CH_2$—N). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (NÄGELE, *M.* **33**, 961). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 175°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Silbernitrat-Lösung in Alkohol auf dem Wasserbad 1.1'-Äthylen-bis-[3-allyl-parabansäure].

2. Trioxo-Verbindungen $C_4H_4O_3N_2$.

1. ***2.4.5-Trioxo-hexahydropyrimidin*** bezw. ***5-Oxy-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 5-Oxy-uracil*** bezw. ***2.4.5-Trioxy-pyrimidin*** $C_4H_4O_3N_2$ = $OC\!\!<\!\!\begin{matrix}CO-NH\\ CH_2\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. $HO\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CH\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. $HO\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}C(OH):N\\ CH\text{——}N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***Isobarbitursäure*** *(S. 462)*. *B.* Aus 2-Oxy-4.5-diamino-pyrimidin (S. 409) beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im Rohr auf 140—150° (JOHNS, *Am.* **45**, 83). Aus Anhydronitrouridincarbonsäure (Syst. No. 4750 C) durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (LEVENE, LA FORGE, *B.* **45**, 619).

2.4-Dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin bezw. **2.4-Dioxo-5-amino-tetrahydro-pyrimidin, 5-Amino-uracil** bezw. **2.4-Dioxy-5-amino-pyrimidin** $C_4H_5O_2N_3$ = $HN:C\!\!<\!\!\begin{matrix}CO-NH\\ CH_2\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. $H_2N\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CH\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. $H_2N\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}C(OH):N\\ CH\text{——}N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 463)*. *B.* Aus 5-Nitro-uracil durch Reduktion mit Ferrosulfat in siedender ammoniakalischer Lösung (JOHNSON, MATSUO, *Am. Soc.* **41**, 784). — Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure sowie mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (JOHNSON, JOHNS, *Am. Soc.* **36**, 975).

2.4-Dioxo-5-methylimino-hexahydropyrimidin (5-Methylamino-uracil, 2.4-Dioxy-5-methylamino-pyrimidin) $C_5H_7O_2N_3$ = $CH_3\cdot N:C\!\!<\!\!\begin{matrix}CO-NH\\ CH_2\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 5-Brom-uracil mit wäßr. Methylamin-Lösung auf 175—190° (JOHNSON, MATSUO, *Am. Soc.* **41**, 788). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). Färbt sich bei 285° dunkel, schmilzt bei ca. 297° unter Zersetzung. — Pikrat. Prismen (aus Wasser). F: 185° (Zers.).

2.4-Dioxo-5-[aminoformyl-imino]-hexahydropyrimidin (5-Ureido-uracil, 2.4-Dioxy-5-ureido-pyrimidin, „Hydroxyxanthin") $C_5H_6O_3N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot N:C\!\!<\!\!\begin{matrix}CO-NH\\ CH_2\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 464)*. Physiologische Wirkung: SCHMIDT, *Ar. Pth.* **85**, 149.

2-Oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin bezw. 4.5-Diamino-pyrimidon-(2) bezw. 2-Oxy-4.5-diamino-pyrimidin $C_4H_6ON_4 = HN:C<{C(:NH)\cdot NH \atop CH_2 — NH}>CO$ bezw. $H_2N\cdot C<{C(NH_2):N \atop CH—NH}>CO$ bezw. $H_2N\cdot C<{C(NH_2):N \atop CH—N}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 465)*. *B.* Aus 5-Nitro-cytosin durch Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung (JOHNS, *Am.* **45**, 82). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (JOHNS, *Am.* **45**, 83). — Gibt beim Erhitzen mit $20^0/_0$iger Schwefelsäure im Rohr auf 140—150° Isobarbitursäure (JOHNS, *Am.* **45**, 83). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 180—190° entsteht 2.8-Dioxy-purin (Syst. No. 4136) (J., *Am.* **45**, 84). Wird 2-Oxy-4.5-diamino-pyrimidin mit Acetanhydrid auf 140° erhitzt, so entsteht ein Gemisch von Mono- und Diacetylderivaten, das durch Einw. von Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 240° 2-Oxy-8-methyl-purin liefert (JOHNS, *J. biol. Chem.* **11**, 71). — Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure sowie mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (JOHNSON, JOHNS, *Am. Soc.* **36**, 976). — $C_4H_6ON_4 + 2HCl$. Platten (JOHNS, *Am.* **45**, 83). — $C_4H_6ON_4 + H_2SO_4 + H_2O$. Prismen oder Nadeln (JOHNS, *Am.* **45**, 84). — $C_4H_6ON_4 + 4HNO_3$. Prismen (JOHNS, *Am.* **45**, 84).

Monoformylderivat $C_5H_6O_2N_4$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-4.5-diamino-pyrimidin (s. o.) mit $85^0/_0$iger Ameisensäure (JOHNS, *J. biol. Chem.* **11**, 68). — Krystallpulver (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes auf 150—160° entsteht 2-Oxy-purin (Syst. No. 4115). — Kaliumsalz. Pulver.

2-Oxo-5-imino-4-methylimino-hexahydropyrimidin bezw. 2-Oxy-5-amino-4-methylamino-pyrimidin $C_5H_8ON_4 = HN:C<{C(:N\cdot CH_3)\cdot NH \atop CH_2 — NH}>CO$ bezw. $H_2N\cdot C<{C(NH\cdot CH_3):N \atop CH — N}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2-oxo-4-methylimino-tetrahydropyrimidin mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung (JOHNS, *J. biol. Chem.* **9**, 165). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 210° (J., *J. biol. Chem.* **9**, 165). Leicht löslich in heißem Wasser, in wasserfreiem Zustand unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol (J., *J. biol. Chem.* **9**, 165). — Gibt beim Erhitzen mit $85^0/_0$iger Ameisensäure auf 100° und weiteren Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 130—140° 9-Methyl-2-oxy-purin (J., *J. biol. Chem.* **9**, 166); in analoger Weise entsteht beim Erhitzen mit Acetanhydrid 2-Oxy-8.9-dimethyl-purin (J., *J. biol. Chem.* **12**, 95). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 150—160° entsteht 9-Methyl-2.8-dioxy-purin (Syst. No. 4136) (J., *J. biol. Chem.* **9**, 167).

2-Oxo-5-imino-4-äthylimino-hexahydropyrimidin bezw. 2-Oxy-5-amino-4-äthylamino-pyrimidin $C_6H_{10}ON_4 = HN:C<{C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH \atop CH_2 — NH}>CO$ bezw. $H_2N\cdot C<{C(NH\cdot C_2H_5):N \atop CH — N}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2-oxo-4-äthylimino-tetrahydropyrimidin mit Ferrosulfat und Ammoniak (JOHNS, HENDRIX, *J. biol. Chem.* **19**, 29). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 240°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff auf 170—180° 9-Äthyl-2.8-dioxy-purin (Syst. No. 4136).

1-Methyl-2.4.5-trioxo-hexahydropyrimidin bezw. 1-Methyl-5-oxy-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-5-oxy-uracil $C_5H_6O_3N_2 = OC<{CO — NH \atop CH_2\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. $HO\cdot C<{CO — NH \atop CH\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen, **3-Methyl-isobarbitursäure** *(S. 465)*. *B.* Zur Bildung vgl. BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 111.

1-Methyl-2.4-dioxo-5-methylimino-hexahydropyrimidin bezw. 1-Methyl-2.4-dioxo-5-methylamino-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-5-methylamino-uracil $C_6H_9O_2N_3 = CH_3\cdot N:C<{CO — NH \atop CH_2\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C<{CO — NH \atop CH\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-5-brom-uracil mit wäßr. Methylamin-Lösung im Rohr zuerst auf 150°, dann auf 185—195° (JOHNSON, MATSUO, *Am. Soc.* **41**, 788). — Platten (aus Alkohol). F: 206°.

3-Methyl-2.4-dioxo-5-methylimino-hexahydropyrimidin bezw. 3-Methyl-2.4-dioxo-5-methylamino-tetrahydropyrimidin, 1-Methyl-5-methylamino-uracil $C_6H_9O_2N_3 = CH_3\cdot N:C<{CO\cdot N(CH_3) \atop CH_2 — NH}>CO$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C<{CO\cdot N(CH_3) \atop CH — NH}>CO$ bezw. weitere

desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 1-Methyl-5-brom-uracil mit wäßr. Methylamin-Lösung zuerst auf 150°, dann auf 175° (JOHNSON, MATSUO, *Am. Soc.* **41**, 786). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 175°.

1-Methyl-2-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin bezw. **1-Methyl-4.5-diamino-pyrimidon-(2)** $C_5H_8ON_4 = HN:C<^{C(:NH)\cdot NH}_{CH_2-N(CH_3)}>CO$ bezw. $H_2N\cdot C<^{C(NH_2)=N}_{CH\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-5-nitro-4-amino-pyrimidon-(2) (S. 314) mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung (JOHNS, *J. biol. Chem.* **11**, 77). — Prismen. Färbt sich bei ca. 220° dunkel. Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (J., *J. biol. Chem.* **11**, 77). — Gibt beim Erwärmen mit 85%iger Ameisensäure ein Monoformylderivat (s. u.) (J., *J. biol. Chem.* **11**, 77). Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff auf 170—180° 1-Methyl-2.8-dioxo-1.2.8.9-tetrahydro-purin (Syst. No. 4136) (J., *J. biol. Chem.* **11**, 399).

Monoformylderivat $C_6H_8O_2N_4$. *B.* Aus 1-Methyl-4.5-diamino-pyrimidon-(2) durch Erwärmen mit 85%iger Ameisensäure (JOHNS, *J. biol. Chem.* **11**, 77). — Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes auf 160° entsteht 1-Methyl-2-oxo-1.2-dihydro-purin (Syst. No. 4115).

1-Methyl-2-oxo-5-imino-4-methylimino-hexahydropyrimidin bezw. **1-Methyl-5-amino-4-methylamino-pyrimidon-(2)** $C_6H_{10}ON_4 = HN:C<^{C(:N\cdot CH_3)\cdot NH}_{CH_2-N(CH_3)}>CO$ bezw. $H_2N\cdot C<^{C(NH\cdot CH_3):N}_{CH-N(CH_3)}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-5-nitro-4-methylamino-pyrimidon-(2) mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung (JOHNS, *J. biol. Chem.* **14**, 4). — Unlöslich in Äther und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff auf 180° 1.9-Dimethyl-2.8-dioxo-1.2.8.9-tetrahydro-purin. — Pikrat $C_6H_{10}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: ca. 200° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser.

1.3-Dimethyl-2.4-dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin bezw. **1.3-Dimethyl-2.4-dioxo-5-amino-tetrahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-5-amino-uracil** $C_6H_9O_2N_3 = HN:C<^{CO-N(CH_3)}_{CH_2\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. $H_2N\cdot C<^{CO\cdot N(CH_3)}_{CH\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von 1.3-Dimethyl-5-nitro-uracil mit Aluminiumamalgam in verd. Ammoniak (JOHNSON, MATSUO, *Am. Soc.* **41**, 788). Das Hydrojodid entsteht aus dem Kaliumsalz des 5-Amino-uracils beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad (J., M., *Am. Soc.* **41**, 785). — Tafeln (aus Alkohol). F: 233° bis 235°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther. — $C_6H_9O_2N_3 + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 275°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 246° (Zers.).

3-Äthyl-2.4-dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin bezw. **3-Äthyl-2.4-dioxo-5-amino-tetrahydropyrimidin, 1-Äthyl-5-amino-uracil** $C_6H_9O_2N_3 = HN:C<^{CO\cdot N(C_2H_5)}_{CH_2-NH}>CO$ bezw. $H_2N\cdot C<^{CO\cdot N(C_2H_5)}_{CH-NH}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Äthyl-5-nitro-uracil durch Reduktion mit Natriumamalgam in heißem verdünntem Ammoniak (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 321). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 171—172°. Leicht löslich in Wasser. — Liefert bei Behandlung mit Kaliumcyanat und Salzsäure die folgende Verbindung.

3-Äthyl-2.4-dioxo-5-[aminoformyl-imino]-hexahydropyrimidin (1-Äthyl-5-ureido-uracil) $C_7H_{10}O_3N_4 = H_2N\cdot CO\cdot N:C<^{CO\cdot N(C_2H_5)}_{CH_2-NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 1-Äthyl-5-amino-uracil mit Kaliumcyanat und Salzsäure (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 322). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 300° braun.

2. ***2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidin, N.N'-Malonyl-harnstoff*** bezw. ***6-Oxy-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 4-Oxy-uracil*** bezw. ***2.4.6-Trioxy-pyrimidin*** $C_4H_4O_3N_2 = H_2C<^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}>CO$ bezw. $HC<^{CO-NH}_{C(OH)\cdot NH}>CO$ bezw. $HC<^{C(OH):N}_{C(OH)\cdot N}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***Barbitursäure*** *(S. 467)*.
B. Durch zweitägiges Kochen von Oxalylchlorid mit Malonamid in trocknem Benzol (BORNWATER, *R.* **35**, 128). Bei der Einw. von Stannochlorid und Salzsäure auf 5-Chlor-barbitursäure (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49**, 642) oder 5.5-Dichlor-barbitursäure (B., H., *B.* **49**, 640). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Hydurilsäure (Syst. No. 4171) (BILTZ,

HEYN, *B.* **52**, 1303). Spaltet mit Bromlauge ca. 1 Atom Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **35**, 10). Beim Kochen von Barbitursäure mit Allylbromid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol erhält man je nach den angewandten Mengenverhältnissen 5-Allyl-barbitursäure oder 5.5-Diallyl-barbitursäure (Ges. f. Chem. Ind. Basel, D. R. P. 268158; *C.* **1914** I, 201; *Frdl.* **11**, 933). Bei der Kondensation mit Isatin-α-anil in Acetanhydrid entsteht [Indol-(2)]-[2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin-(5)]-indigo $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ (Syst. No. 3889) neben anderen Produkten (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 78). Barbitursäure bildet eine in Wasser leicht lösliche Verbindung mit dem Natriumsalz der 3(oder 5)-Hydroxymercurisalicylsäure (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 570) (BAYER & Co., D. R. P. 227391; *C.* **1910** II, 1423; *Frdl.* **10**, 1263). — Barbitursäure wirkt weder hypnotisch noch toxisch (KLEINER, *J. biol. Chem.* **11**, 450).

4.6 - Dioxo - 2 - guanylimino - hexahydropyrimidin, N.N'- Malonyl - N''- guanylguanidin, Malonyldiguanid bezw. **4.6 - Dioxy - 2 - guanidino-pyrimidin** $C_5H_7O_2N_5$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>C:N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):N}{C(OH)\cdot N}>C\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Malonsäurediäthylester mit Diguanid in alkoh. Lösung (RACKMANN, *A.* **376**, 176). — Nadeln (aus Alkohol). Ist gegen siedendes Wasser und verd. Säuren beständig. — $C_5H_7O_2N_5 + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). — $2C_5H_7O_2N_5 + H_2SO_4$. Nadeln (aus verd. Schwefelsäure).

6 - Oxo - 2.4 - diimino - hexahydropyrimidin, Barbitursäure - diimid - (2.4) bezw. **2.6 - Diamino - pyrimidon - (4)** bezw. **4 - Oxy - 2.6 - diamino - pyrimidin** $C_4H_6ON_4$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)\cdot NH}{CO\text{——}NH}>C:NH$ bezw. $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2)\cdot N}{CO\text{—}NH}>C\cdot NH_2$ bezw. $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2)\cdot N}{C(OH)=N}>C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 469)*. *B.* {Bei der Einw. von Guanidin auf Natriumcyanessigsäureäthylester .... (TRAUBE, ... *Frdl.* **6**, 1191}; TR., DUDLEY, *B.* **46**, 3843). — Die Reaktion des Sulfats mit Natriumnitrit in Wasser verläuft beim Kochen quantitativ, so daß das Sulfat als Fällungsmittel für salpetrige Säure dienen kann (HAHN, *B.* **50**, 705).

1-Methyl-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1-Methyl-barbitursäure $C_5H_6O_3N_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}NH}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 470)*. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-5.5-dibrom-barbitursäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von etwas Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49**, 648). — Tafeln (aus Alkohol). F: 132° (korr.). Schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin. — Gibt bei Behandlung mit Brom in siedender wäßriger Lösung 1-Methyl-5.5-dibrom-barbitursäure.

1.3 - Dimethyl - 2.4.6 - trioxo - hexahydropyrimidin, 1.3 - Dimethyl-barbitursäure $C_6H_8O_3N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 471)*. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5.5-dibrom-barbitursäure beim Kochen mit Stannochlorid und Salzsäure (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49**, 650).

1.3 - Diäthyl - 2.4.6 - trioxo - hexahydropyrimidin, 1.3 - Diäthyl - barbitursäure $C_8H_{12}O_3N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(C_2H_5)}{CO\cdot N(C_2H_5)}>CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 471)*. *B.* Aus Malonylchlorid und N.N'-Diäthyl-harnstoff in siedendem Äther (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49**, 652). — Kp_{19}: ca. 167°.

[2.4 - Dioxo - 6 - imino - hexahydropyrimidyl - (1)] - essigsäure, Barbitursäure-imid - (6) - essigsäure - (1) bezw. **4 - Oxy - 6 - amino - pyrimidon - (2) - essigsäure - (1) (4-Amino - uracil - essigsäure - (3))** $C_6H_7O_4N_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{————————}NH}{C(:NH)\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)}>CO$ bezw. $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\text{=========}N}{C(NH_2)\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Cyanacetyl-hydantoinsäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 478) durch Einw. von Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 224491; *C.* **1910** II, 608; *Frdl.* **10**, 1289). — Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Das Natriumsalz gibt mit Quecksilberoxyd sowie Quecksilberacetamid eine in Wasser sehr leicht lösliche Verbindung. — Natriumsalz. Nadeln.

5-Chlor-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 5-Chlor-barbitursäure $C_4H_3O_3N_2Cl$ = $ClHC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Salzsäure auf das Ammoniumsalz der 5-Brom-barbitursäure (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49**, 642). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 280° (korr.). Löslich in Wasser, Alkohol,

Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Chloroform, Äther, Essigester und Ligroin. — Gibt beim Behandeln mit Stannochlorid und Salzsäure Barbitursäure. — $KC_4H_2O_3N_2Cl$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 280°.

1-Methyl-5-chlor-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1-Methyl-5-chlor-barbitursäure $C_5H_5O_3N_2Cl = ClHC<\begin{smallmatrix}CO - NH\\ CO \cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der 1-Methyl-5-brom-barbitursäure durch Einw. von siedender konzentrierter Salzsäure (Biltz, Hamburger, *B.* **49**, 647). Beim Kochen von 1-Methyl-5.5-dibrombarbitursäure mit Stannochlorid und Salzsäure (B., H.). — Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 137° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin.

1.3-Dimethyl-5-chlor-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-5-chlorbarbitursäure $C_6H_7O_3N_2Cl = ClHC<\begin{smallmatrix}CO \cdot N(CH_3)\\ CO \cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von siedender konzentrierter Salzsäure auf das Ammoniumsalz der 1.3-Dimethyl-5-brom-barbitursäure (Biltz, Hamburger, *B.* **49**, 651). In geringer Menge aus 1.3-Dimethyl-5.5-dichlor-barbitursäure beim Behandeln mit Stannochlorid und Salzsäure (B., H.). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 129° (korr.). Leicht löslich in Eisessig und Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin. — $KC_6H_6O_3N_2Cl + H_2O$. Nadeln (aus verd. Kalilauge).

5.5 - Dichlor - 2.4.6 - trioxo - hexahydropyrimidin, 5.5 - Dichlor - barbitursäure $C_4H_2O_3N_2Cl_2 = Cl_2C<\begin{smallmatrix}CO \cdot NH\\ CO \cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 472)*. *B.* Durch kurzes Einleiten von Chlor in eine wäßr. Suspension von Violursäure bei 30—40° (Biltz, Hamburger, *B.* **49**, 639). — Tafeln (aus Äther + Chloroform). F: 219—220° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol. — Wird durch siedendes Wasser langsam zersetzt. Liefert bei der Einw. von Stannochlorid und Salzsäure bei 50—60° Barbitursäure.

1-Methyl-5.5-dichlor-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1-Methyl-5.5-dichlorbarbitursäure $C_5H_4O_3N_2Cl_2 = Cl_2C<\begin{smallmatrix}CO - NH\\ CO \cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme wäßrige Lösung von 1-Methyl-violursäure (Biltz, Hamburger, *B.* **49**, 645). — Krystallwasserhaltige Prismen (aus Wasser). F: 98—99° (korr.); schmilzt wasserfrei bei 133° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther, Ligroin und kaltem Wasser.

1.3 - Dimethyl - 5.5 - dichlor - 2.4.6 - trioxo - hexahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-5.5-dichlor-barbitursäure $C_6H_6O_3N_2Cl_2 = Cl_2C<\begin{smallmatrix}CO \cdot N(CH_3)\\ CO \cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$ *(S. 472)*. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von 1.3-Dimethyl-violursäure bei 50° (Biltz, Hamburger, *B.* **49**, 649) oder in eine Lösung von 1.3-Dimethyl-uramil in Chlorwasser (B., Strufe, *A.* **404**, 166). — F: 157° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Äther (B., St.). — Liefert bei der Einw. von starker Jodwasserstoffsäure 1.3-Dimethyl-barbitursäure (B., H.). Beim Behandeln mit Stannochlorid und Salzsäure erhält man geringe Mengen 1.3-Dimethyl-5-chlor-barbitursäure (B., H.). Zersetzt sich bei schwachem Erwärmen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Bildung von Methylamin (B., H.).

5-Brom-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 5-Brom-barbitursäure $C_4H_3O_3N_2Br = BrHC<\begin{smallmatrix}CO \cdot NH\\ CO \cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 472)*. Tafeln mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 210—211° (korr.; Zers.) (Biltz, Hamburger, *B.* **49**, 643). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Das Ammoniumsalz liefert bei der Einw. von Salzsäure 5-Chlor-barbitursäure. — $NH_4C_4H_2O_3N_2Br$. Tafeln. Wird durch längeres Kochen der wäßr. Lösung zersetzt. — $NaC_4H_2O_3N_2Br + 2H_2O$. Nadeln oder Prismen.

1-Methyl-5-brom-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1-Methyl-5-brom-barbitursäure $C_5H_5O_3N_2Br = BrHC<\begin{smallmatrix}CO - NH\\ CO \cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf 1-Methyl-5.5-dibrom-barbitursäure (Biltz, Hamburger, *B.* **49**, 646, 647). — Tafeln mit 2H_2O (aus verd. Schwefelsäure). F: 105—106° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Chloroform, sehr schwer in Benzol und Äther. — $NH_4C_5H_4O_3N_2Br$. Nadeln (aus verd. Ammoniak).

1.3-Dimethyl-5-brom-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-5-brombarbitursäure $C_6H_7O_3N_2Br = BrHC<\begin{smallmatrix}CO \cdot N(CH_3)\\ CO \cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das

Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von konz. Ammoniak auf 1.3-Dimethyl-5.5-dibrom-barbitursäure (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49**, 650, 652). — Nadeln. F: 97—99° (korr.). Läßt sich nicht ohne Zersetzung aus Wasser oder Alkohol umkrystallisieren. Leicht löslich in Methanol und Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Äther. — Spaltet beim Kochen mit Alkohol Brom ab. — $NH_4C_6H_6O_3N_2Br$. Nadeln (aus verd. Ammoniak). Rötet sich von etwa 165° ab. — $KC_6H_6O_3N_2Br$. Nadeln (aus verd. Kalilauge).

1.3-Diäthyl-5-brom-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1.3-Diäthyl-5-brom-barbitursäure $C_8H_{11}O_3N_2Br = BrHC{<}{CO\cdot N(C_2H_5) \atop CO\cdot N(C_2H_5)}{>}CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von konz. Ammoniak auf 1.3-Diäthyl-5.5-dibrom-barbitursäure (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49**, 653, 654). — Blättchen (aus Alkohol). F: 81—82°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin. — $NH_4C_8H_{10}O_3N_2Br$. Blaßrosa Nadeln (aus alkoh. Ammoniak). Zersetzt sich von ca. 120° ab.

5.5-Dibrom-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 5.5-Dibrom-barbitursäure $C_4H_2O_3N_2Br_2 = Br_2C{<}{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 472)*. Tafeln (aus verd. Salpetersäure oder aus Methanol + Benzol). F: 234° (korr.; ohne Zersetzung) (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49**, *641*). Nimmt beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß einen eigentümlichen, reizenden Geruch an. — Bei der Einw. von konz. Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der 5-Brom-barbitursäure.

1-Methyl-5.5-dibrom-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1-Methyl-5.5-dibrom-barbitursäure $C_5H_4O_3N_2Br_2 = Br_2C{<}{CO — NH \atop CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-barbitursäure und Brom in siedender wäßriger Lösung (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49**, 649). Aus 1-Methyl-violursäure und Brom in kaltem Wasser (B., H., *B.* **49**, 646). — Krystallwasserhaltige Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 114° (korr.); schmilzt wasserfrei bei 145—146° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, sehr schwer in Äther, Ligroin und kaltem Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Stannochlorid und Salzsäure 1-Methyl-5-chlor-barbitursäure. Bei der Einw. von konz. Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der 1-Methyl-5-brom-barbitursäure.

1.3-Dimethyl-5.5-dibrom-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-5.5-dibrom-barbitursäure $C_6H_6O_3N_2Br_2 = Br_2C{<}{CO\cdot N(CH_3) \atop CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ *(S. 473)*. *B.* Durch kurzes Aufkochen von 1.3-Dimethyl-violursäure mit Brom in Wasser (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49**, 650). Beim Kochen von 1.3.1'.3'-Tetramethyl-5-amino-2.4.6.2'.4'.6'-hexaoxo-dodekahydro-dipyrimidyl-(5.5') (Syst. No. 4179) mit Brom in Methanol (B., HEYN, HA., *B.* **49**, 671). — Prismen (aus Wasser). F: 172—173° (korr.) (B., HA.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in den üblichen Lösungsmitteln (B., HA.). — Liefert beim Behandeln mit Stannochlorid und Salzsäure 1.3-Dimethyl-barbitursäure (B., HA.). Bei der Einw. von konz. Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der 1.3-Dimethyl-5-brom-barbitursäure (B., HA.).

1.3-Diäthyl-5.5-dibrom-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1.3-Diäthyl-5.5-dibrom-barbitursäure $C_8H_{10}O_3N_2Br_2 = Br_2C{<}{CO\cdot N(C_2H_5) \atop CO\cdot N(C_2H_5)}{>}CO$ *(S. 473)*. *B.* Aus der additionellen Verbindung von 1.3-Diäthyl-violursäure und Harnstoff durch Behandeln mit Brom in heißer, wäßriger Lösung (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49**, 653). — F: 87° (korr.).

5-Nitroso-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 5-Nitroso-barbitursäure $C_4H_3O_4N_3 = ON\cdot HC{<}{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}{>}CO$. Vgl. hierzu Violursäure, S. 433.

5-Nitro-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 5-Nitro-barbitursäure, Dilitursäure $C_4H_3O_5N_3 = O_2N\cdot HC{<}{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 474)*. Absorptionsspektrum von Lösungen in Wasser, Schwefelsäure und Natronlauge: HANTZSCH, VOIGT, *B.* **45**, 115.

1.3-Dimethyl-5-nitro-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-5-nitro-barbitursäure $C_6H_7O_5N_3 = O_2N\cdot HC{<}{CO\cdot N(CH_3) \atop CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 475)*. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-violursäure bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure (BEYTHIEN, *A.* **389**, 226). — Tafeln (aus Alkohol). F: 146—147° (Zers.). Absorptionsspektrum von Lösungen in Wasser, Schwefelsäure und Natronlauge: HANTZSCH, VOIGT, *B.* **45**, 114.

4.6-Dioxo-2-thion-hexahydropyrimidin, N.N'-Malonyl-thioharnstoff bezw. **4.6-Dioxy-2-mercapto-pyrimidin** $C_4H_4O_2N_2S = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CS$ bezw. $HC\genfrac{}{}{0pt}{}{<C(OH):N}{<C(OH)\cdot N}>C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **2-Thio-barbitursäure** *(S. 476)*. Gibt mit Benzaldehyd in salzsaurer Lösung 5-Benzal-2-thio-barbitursäure; reagiert analog mit anderen aromatischen Aldehyden (Dox, Plaisance, *Am. Soc.* **38**, 2165; vgl. a. Pl., *J. biol. Chem.* **29**, 207).

1.3-Diphenyl-4.6-dioxo-2-thion-hexahydropyrimidin, N.N'-Malonyl-thiocarbanilid, 1.3-Diphenyl-2-thio-barbitursäure $C_{16}H_{12}O_2N_2S = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(C_6H_5)}{CO\cdot N(C_6H_5)}>CS$ bezw. desmotrope Form *(S. 477)*. Fügt man zu einer alkal. Lösung von 1.3-Diphenyl-2-thio-barbitursäure die berechnete Menge Natriumnitrit und läßt die Lösung in kalte verdünnte Salzsäure eintropfen, so entsteht 1.3-Diphenyl-2-thio-violursäure (Lifschitz, *B.* **47**, 1074; vgl. a. Isherwood, *Pr. chem. Soc.* **25** [1909], 121). Bei der Einw. von Äthylnitrit in Chloroform erhält man neben 1.3-Diphenyl-2-thio-violursäure geringe Mengen 1.3.1'.3'-Tetraphenyl-2.2'-dithio-purpursäure (Syst. No. 3774), in Methanol oder Alkohol vorwiegend 1.3.1'.3'-Tetraphenyl-2.2'-dithio-purpursäure (L.; vgl. Whiteley, Montain, *Pr. chem. Soc.* **25** [1909], 122).

S. 477, Z. 11 und 12 v. o. statt „No. 355" *lies* „*Pr. chem. Soc.* No. 355".

3. ***2.3.5-Trioxo-piperazin*** $C_4H_4O_3N_2 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—CO}{CO\cdot CH_2}>NH$.

2.3.5-Trioxo-piperazin-carbonsäure-(1)-äthylester(?) $C_7H_8O_5N_2 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—CO}{CO\cdot CH_2}>N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus Carbäthoxy-glycinamid beim Kochen mit Oxalylchlorid in Benzol, neben Hydantoin-carbonsäure-(1)-äthylester (?) (Bornwater, *R.* **31**, 131). — Krystalle (aus Wasser). Beginnt oberhalb 150° sich zu zersetzen, schmilzt bei 215°.

3. Trioxo-Verbindungen $C_5H_6O_3N_2$.

1. ***N.N'-Succinyl-harnstoff*** $C_5H_6O_3N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CO\cdot NH}{H_2C\cdot CO\cdot NH}>CO$.

N.N'-Succinyl-N''-guanyl-guanidin(?), Succinyldiguanid $C_6H_9O_2N_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CO\cdot NH}{H_2C\cdot CO\cdot NH}>C:N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (?) bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch längeres Erhitzen von Diguanid und Bernsteinsäurediäthylester in absol. Alkohol (Rackmann, *A.* **376**, 177). — Schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in Säuren. — $C_6H_9O_2N_5+2HCl$. Krystalle. Leicht löslich. — $C_6H_9O_2N_5+H_2SO_4$. Nadeln. — Pikrat $C_6H_9O_2N_5+C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 220°.

2. ***2.5.6-Trioxo-4-methyl-hexahydropyrimidin*** $C_5H_6O_3N_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot NH}{CO———NH}>CO$.

2-Oxo-5.6-diimino-4-methyl-hexahydropyrimidin bezw. **5.6-Diamino-4-methyl-pyrimidon-(2)** bezw. **2-Oxy-5.6-diamino-4-methyl-pyrimidin** $C_5H_8ON_4 = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot NH}{C(:NH)—NH}>CO$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot NH}{C(NH_2)=N}>CO$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot N}{C(NH_2):N}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 479)*. *B.* Aus 5-Nitro-6-amino-4-methyl-pyrimidon-(2) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (Johns, *J. biol. Chem.* **14**, 6). — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein nicht näher beschriebenes Diacetylderivat, dessen Kaliumsalz beim Erhitzen auf 220—240° 2-Oxy-6.8-dimethyl-purin (Syst. No. 4117) gibt (J.). — Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Phosphorwolframsäure, Phoshormolybdänsäure sowie mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. Folin, Denis, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (Johnson, Johns, *Am. Soc.* **36**, 976).

2-Oxo-5-imino-6-methylimino-4-methyl-hexahydropyrimidin (2-Oxy-5-amino-6-methylamino-4-methyl-pyrimidin) $C_6H_{10}ON_4 = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)——NH}{C(:N\cdot CH_3)\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Nitro-6-methylamino-4-methyl-pyrimidon-(2) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (Johns, *J. biol. Chem.* **11**, 397). — Nadeln (aus Wasser).

Verkohlt oberhalb 270° (J., *J. biol. Chem.* **11**, 397). Löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol (J., *J. biol. Chem.* **11**, 397). — Liefert beim Erhitzen mit 85%iger Ameisensäure 2-Oxy-6.9-dimethyl-purin (J., *J. biol. Chem.* **12**, 94). Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff auf 180—190° 2.8-Dioxy-6.9-dimethyl-purin (J., *J. biol. Chem.* **11**, 397); reagiert analog mit Thioharnstoff (J., *J. biol. Chem.* **21**, 323). — Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. Folin, Denis, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (Johnson, Johns, *Am. Soc.* **36**, 976).

Monoacetylderivat $C_8H_{12}O_2N_4$. *B.* Aus 2-Oxo-5-imino-6-methylimino-4-methyl-hexahydropyrimidin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Johns, *J. biol. Chem.* **12**, 92). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei ca. 250°, zersetzt sich bei 290—300°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen auf 225—230° 2-Oxy-6.8.9-trimethyl-purin.

2-Oxo-5-imino-6-äthylimino-4-methyl-hexahydropyrimidin (2-Oxy-5-amino-6-äthylamino-4-methyl-pyrimidin) $C_7H_{12}ON_4 = HN{:}C{<}\substack{CH(CH_3)\text{——}NH\\C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Nitro-6-äthylamino-4-methyl-pyrimidon-(2) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (Johns, Baumann, *J. biol. Chem.* **15**, 123). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Alkohol und heißem Wasser; löst sich leicht in verd. Säuren und Alkalilaugen (J., B., *J. biol. Chem.* **15**, 124). — Liefert beim Erhitzen mit 85%iger Ameisensäure auf dem Wasserbad und weiteren Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 170—180° 9-Äthyl-2-oxy-6-methyl-purin (J., B., *J. biol. Chem.* **15**, 517). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Erhitzen des eingedampften Reaktionsprodukts auf 180° 9-Äthyl-2-oxy-6.8-dimethyl-purin (J., B., *J. biol. Chem.* **15**, 518). Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff 9-Äthyl-2.8-dioxy-6-methyl-purin (Syst. No. 4138) (J., B., *J. biol. Chem.* **15**, 124), beim Erhitzen mit Thioharnstoff 9-Äthyl-2-oxy-8-mercapto-6-methyl-purin (J., B., *J. biol. Chem.* **15**, 519); in wäßr. Lösung entsteht indessen die Verbindung mit Thioharnstoff $C_7H_{12}ON_4 + CH_4N_2S$ (F: 204—206°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol; liefert beim Erhitzen auf 175—185° 9-Äthyl-2-oxy-8-mercapto-6-methyl-purin) (J., B., *J. biol. Chem.* **15**, 519).

2.6-Dioxo-5-imino-1.4-dimethyl-hexahydropyrimidin bezw. **2.6-Dioxo-5-amino-1.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin, 5-Amino-1.4-dimethyl-uracil** $C_6H_9O_2N_3 = HN{:}C{<}\substack{CH(CH_3)\cdot NH\\CO\text{—}N(CH_3)}{>}CO$ bezw. $H_2N\cdot C{<}\substack{C(CH_3)\cdot NH\\CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Nitro-1.4-dimethyl-uracil bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in verd. Ammoniak (Henkel, *A.* **378**, 183). — Krystalle (aus Wasser). F: 256—257°. — Gibt bei der Behandlung mit Bromwasser 4.5.5-Trioxy-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3637); gelegentlich wurde bei dieser Reaktion 5-Brom-1.4-dimethyl-uracil erhalten.

2.6-Dioxo-5-imino-3.4-dimethyl-hexahydropyrimidin bezw. **2.6-Dioxo-5-amino-3.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin, 5-Amino-3.4-dimethyl-uracil** $C_6H_9O_2N_3 = HN{:}C{<}\substack{CH(CH_3)\cdot N(CH_3)\\CO\text{———}NH}{>}CO$ bezw. $H_2N\cdot C{<}\substack{C(CH_3)\cdot N(CH_3)\\CO\text{———}NH}{>}CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Nitro-3.4-dimethyl-uracil durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in verd. Ammoniak (Henkel, *A.* **378**, 176). — Gelbe Krystalle. F: 281—282°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch 4.5.5-Trioxy-2.6-dioxo-3.4-dimethyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3637).

2-Oxo-5.6-diimino-3.4-dimethyl-hexahydropyrimidin bezw. **5.6-Diamino-3.4-dimethyl-pyrimidon-(2)** $C_6H_{10}ON_4 = HN{:}C{<}\substack{CH(CH_3)\cdot N(CH_3)\\C(:NH)\text{——}NH}{>}CO$ bezw. $H_2N\cdot C{<}\substack{C(CH_3)\cdot N(CH_3)\\C(NH_2)\text{===}N}{>}CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-6-amino-3.4-dimethyl-pyrimidon-(2) mit Ferrosulfat und Ammoniak (Johns, Baumann, *J. biol. Chem.* **16**, 140). — Plättchen. Zersetzt sich bei 230° (J., B.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther (J., B.). Leicht löslich in verd. Säuren (J., B.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (J., B.). Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff auf 170—180° 2.8-Dioxo-1.6-dimethyl-1.2.8.9-tetrahydro-purin. — Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. Folin, Denis, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (Johnson, Johns, *Am. Soc.* **36**, 976).

1-Äthyl-2.6-dioxo-5-imino-4-methyl-hexahydropyrimidin bezw. 1-Äthyl-2.6-dioxo-5-amino-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 1-Äthyl-5-amino-4-methyl-uracil $C_7H_{11}O_2N_3 = HN:C<{CH(CH_3)\cdot NH \atop CO—N(C_2H_5)}>CO$ bezw. $H_2N\cdot C<{C(CH_3)\cdot NH \atop CO\cdot N(C_2H_5)}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Äthyl-5-brom-4-methyl-uracil mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 160° (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 319). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 203—205°.

3-Äthyl-2.6-dioxo-5-imino-4-methyl-hexahydropyrimidin bezw. 3-Äthyl-2.6-dioxo-5-amino-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 3-Äthyl-5-amino-4-methyl-uracil $C_7H_{11}O_2N_3 = HN:C<{CH(CH_3)\cdot N(C_2H_5) \atop CO——NH}>CO$ bezw. $H_2N\cdot C<{C(CH_3)\cdot N(C_2H_5) \atop CO——NH}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Äthyl-5-brom-4-methyl-uracil mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 160° (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 317). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234—236°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

4. Trioxo-Verbindungen $C_6H_8O_3N_2$.

1. ***2.4.6-Trioxo-5-äthyl-hexahydropyrimidin, N.N'-Äthylmalonylharnstoff*** bezw. ***2.4.6-Trioxy-5-äthyl-pyrimidin*** $C_6H_8O_3N_2 = C_2H_5\cdot HC<{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}>CO$ bezw. $C_2H_5\cdot C<{C(OH):N \atop C(OH)\cdot N}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***5-Äthyl-barbitursäure*** *(S. 481). B.* Aus 2-Äthoxy-4.6-dioxo-5-äthyl-tetrahydropyrimidin (S. 488) beim Erhitzen mit starker Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D.R.P. 249907; *C.* **1912** II, 776; *Frdl.* **11**, 930).

4.6-Dioxo-2-imino-5-äthyl-hexahydropyrimidin, N.N'-Äthylmalonyl-guanidin bezw. **4.6-Dioxy-2-amino-5-äthyl-pyrimidin** $C_6H_9O_2N_3 = C_2H_5\cdot HC<{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}>C:NH$ bezw. $C_2H_5\cdot C<{C(OH):N \atop C(OH)\cdot N}>C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 481). B.* Aus Guanidin und Äthylmalonsäurediäthylester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (v. MERKATZ, *B.* **52**, 872). — Blättchen. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid 4.6-Dichlor-2-amino-5-äthyl-pyrimidin (S. 233).

2.4.6-Triimino-5-äthyl-hexahydropyrimidin bezw. 2.4.6-Triamino-5-äthyl-pyrimidin $C_6H_{11}N_5 = C_2H_5\cdot HC<{C(:NH)\cdot NH \atop C(:NH)\cdot NH}>C:NH$ bezw. $C_2H_5\cdot C<{C(NH_2):N \atop C(NH_2)\cdot N}>C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 482). B.* Aus 2.4.6-Trichlor-5-äthyl-pyrimidin beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 210° (v. MERKATZ, *B.* **52**, 875). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser), Stäbchen (aus Chloroform). — $C_6H_{11}N_5 + 2HCl$. Leicht löslich. — Nitrat. Schwer löslich.

2. ***2.5-Dioxo-4-methyl-4-acetyl-imidazolidin, 5-Methyl-5-acetyl-hydantoin*** $C_6H_8O_3N_2 = {(CH_3\cdot CO)(CH_3)C\cdot NH \atop OC\cdot NH}>CO$. Eine Verbindung, die vielleicht als Hydrat des 5-Methyl-5-acetyl-hydantoins aufzufassen ist, s. S. 484.

2.5-Dioxo-1.4-dimethyl-4-acetyl-imidazolidin, 3.5-Dimethyl-5-acetyl-hydantoin $C_7H_{10}O_3N_2 = {(CH_3\cdot CO)(CH_3)C——NH \atop OC\cdot N(CH_3)}>CO$. Eine Verbindung, die vielleicht als Hydrat des 3.5-Dimethyl-5-acetyl-hydantoins aufzufassen ist, s. S. 485.

5. 2.4.6-Trioxo-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin, N.N'-Diäthylmalonylharnstoff, 5.5-Diäthyl-barbitursäure, Veronal $C_8H_{12}O_3N_2$ =

$(C_2H_5)_2C<{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 485). B.* Aus Diäthylmalonamid und Oxalylchlorid beim Erhitzen auf dem Wasserbad (EINHORN, D.R.P. 225457; *C.* **1910** II, 931; *Frdl.* **10**, 1152) oder beim Stehenlassen in Acetanhydrid (EI., D.R.P. 227321; *C.* **1910** II, 1422; *Frdl.* **10**, 1152). Aus 2-Methoxy-4.6-dioxo-5.5-diäthyl-tetrahydropyrimidin (S. 491) beim Behandeln mit 30%iger Salzsäure (BAYER & Co., D.R.P. 249907; *C.* **1912** II, 776; *Frdl.* **11**, 930). — Löst sich in Wasser bei 15° zu ca. 0,5% (NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 175). Löslichkeit in wäßr. Lösungen von benzolsulfonsaurem, p-toluolsulfonsaurem und hippursaurem

Natrium: N. — Gibt bei Behandlung mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff und Trichloressigsäure bei 155—160° 5-Äthyl-5-[α(oder β)-chlor-äthyl]-barbitursäure, mit Brom im Rohr bei 175—185° 5-Äthyl-5-[α(oder β)-brom-äthyl]-barbitursäure (Ei., D.R.P. 272611; *C.* **1914** I, 1471; *Frdl.* **11**, 926). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 150° N.N'-Diäthylmalonyl-hydrazin (S. 310) (Fiore, *C.* **1916** I, 924). Bei Einw. von Dimethylsulfat in verd. Natronlauge entstehen 1.3-Dimethyl-5.5-diäthyl-barbitursäure und Diäthylmalonsäure-bis-methylamid (Cohn, *P. C. H.* **53**, 29). Das Natriumsalz gibt mit dem Anhydrid der 2-Hydroxymercuri-benzoesäure (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 569) und dem Anhydrid der 3(oder 5)-Hydroxymercuri-2-oxy-benzoesäure (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 570) Verbindungen, die in Wasser leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind (Bayer & Co., D.R.P. 227391, 229574; *C.* **1910** II, 1423; **1911** I, 275; *Frdl.* **10**, 1263, 1265). — Einfluß von Veronal und Veronal-natrium auf das Keimen von Samen: Traube, Rosenstein, *Bio. Z.* **95**, 90. Zur physiologischen Wirkung von Veronal und Veronal-natrium vgl. Gröber, *Bio. Z.* **31**, 1; Biberfeld, *Bio. Z.* **92**, 208; Bachem, *Ar. Pth.* **63**, 228; Roemer, *Ar. Pth.* **66**, 241; Jacobi, R., *Ar. Pth.* **66**, 261; J., *Ar. Pth.* **66**, 296. — Nachweis: Jorissen, *C.* **1911** II, 234; mikrochemischer Nachweis: Tunmann, *C.* **1917** II, 137; van Itallie, van der Veen, *C.* **1919** IV, 801. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausg. [Berlin 1926], S. 17. — Natriumsalz, Medinal $NaC_8H_{11}O_3N_2$ *(S. 487).* Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausg. [Berlin 1926], S. 449. — Über Quecksilber-Verbindungen des Veronals vgl. Lami, *C.* **1915** II, 395. — Verbindung mit Hydrochinin. Nadeln. F: 110° (Merck, D.R.P. 291421; *C.* **1916** I, 914; *Frdl.* **12**, 754). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, löslich in kaltem Äther, Aceton und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Wasser. — Verbindung mit O(Ch)-Äthyl-hydrocuprein (S. 152). Nadeln. F: 161—162° (Merck, D.R.P. 291421; *C.* **1916** I, 914; *Frdl.* **12**, 754). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in heißem Wasser. — Verbindung mit Chinin, Chineonal $C_8H_{12}O_3N_2 + C_{20}H_{24}O_2N_2$. Nadeln. F: 136° (Merck, D.R.P. 249908; *C.* **1912** II, 776; *Frdl.* **11**, 988; *P. C. H.* **53**, 590). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwer in Benzol, Ligroin und kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Verbindung mit Kodein s. bei Kodein (Syst. No. 4784).

4.6-Dioxo-2-imino-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin, N.N'-Diäthylmalonylguanidin $C_8H_{13}O_2N_3 = (C_2H_5)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}{>}C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen *(S. 487).* *B.* Beim Erhitzen von Diäthylmalonester mit Guanidin in Alkohol (Merck, D.R.P. 235802; *C.* **1911** II, 241; *Frdl.* **10**, 1154). Aus Diäthylmalonsäurediphenylester beim Erhitzen mit Guanidincarbonat auf 160° (M., D.R.P. 231887; *C.* **1911** I, 852; *Frdl.* **10**, 1155). — Nitrat. Krystalle (M., D.R.P. 235802). — Guanidinsalz. Leicht löslich in Wasser (M., D.R.P. 235802).

2.6-Dioxo-4-imino-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin $C_8H_{13}O_2N_3 = (C_2H_5)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)\cdot NH}{CO \text{———} NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen (*S. 488*). Liefert beim Behandeln mit Chlor in Wasser 6-Dichloramino-2.4-dioxo-5.5-diäthyl-tetrahydropyrimidin (Syst. No. 3774) (Bayer & Co., D.R.P. 217946; *C.* **1910** I, 702; *Frdl.* **9**, 1000).

1.3-Dimethyl-2.4.6-trioxo-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-5.5-diäthyl-barbitursäure $C_{10}H_{16}O_3N_2 = (C_2H_5)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ *(S. 490).* *B.* Neben Diäthylmalonsäure-bis-methylamid aus Veronal beim Behandeln mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (Cohn, *P. C. H.* **53**, 30). — Nadeln. F: 35—36°. Schmeckt bitter.

1-[β.γ-Dichlor-propyl]-2.4.6-trioxo-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin, 1-[β.γ-Dichlor-propyl]-5.5-diäthyl-barbitursäure $C_{11}H_{16}O_3N_2Cl_2 = (C_2H_5)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \text{—————} NH}{CO\cdot N(CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl)}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Allyl-5.5-diäthyl-barbitursäure beim Behandeln mit Chlor in Eisessig unter Kühlung (Merck, D.R.P. 265726; *C.* **1913** II, 1633; *Frdl.* **11**, 932). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Alkohol; löslich in kalter verdünnter Natronlauge.

1-[β(oder γ)-Brom-propyl]-2.4.6-trioxo-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin, 1-[β(oder γ)-Brom-propyl]-5.5-diäthyl-barbitursäure $C_{11}H_{17}O_3N_2Br = (C_2H_5)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \text{—————} NH}{CO\cdot N(CH_2\cdot C_2H_4Br)}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Allyl-5.5-diäthyl-barbitursäure beim Erhitzen mit Bromwasserstoff in Eisessig auf 100° (Merck, D.R.P. 265726; *C.* **1913** II, 1633; *Frdl.* **11**, 932). — Krystalle (aus Benzin oder verd. Alkohol). F: 100°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

1-[β.γ-Dibrom-propyl]-2.4.6-trioxo-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin, 1-[β.γ-Dibrom-propyl]-5.5-diäthyl-barbitursäure $C_{11}H_{16}O_3N_2Br_2$ = $(C_2H_5)_2C{<}{}^{CO\text{——————}NH}_{CO\cdot N(CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br)}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Allyl-5.5-diäthyl-barbitursäure beim Behandeln mit Brom in Eisessig unter Kühlung (MERCK, D.R.P. 265726; *C.* **1913** II, 1632; *Frdl.* **11**, 932). Aus N-[β.γ-Dibrom-propyl]-harnstoff beim Erhitzen mit Diäthylmalonylchlorid auf ca. 120° (M.). — Nadeln (aus Alkohol oder Toluol + Petroläther). F: 126° (korr.).

1.3-Bis-[β.γ-dibrom-propyl]-2.4.6-trioxo-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin, 1.3-Bis-[β.γ-dibrom-propyl]-5.5-diäthyl-barbitursäure $C_{14}H_{20}O_3N_2Br_4$ = $(C_2H_5)_2C{<}{}^{CO\cdot N(CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br)}_{CO\cdot N(CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br)}{>}CO$. *B.* Aus 1.3-Diallyl-5.5-diäthyl-barbitursäure beim Behandeln mit Brom in Benzol (MERCK, D.R.P. 265726; *C.* **1913** II, 1633; *Frdl.* **11**, 933). Aus N.N'-Diallyl-harnstoff beim Behandeln mit Brom in Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Diäthylmalonylchlorid auf 120—130° (M.). — Prismen (aus Alkohol). F: 64°.

1-Allyl-2.4.6-trioxo-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin, 1-Allyl-5.5-diäthyl-barbitursäure $C_{11}H_{16}O_3N_2$ = $(C_2H_5)_2C{<}{}^{CO\text{——————}NH}_{CO\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von N-Allyl-harnstoff mit Diäthylmalonylchlorid auf 100—120° (MERCK, D.R.P. 258058; *C.* **1913** I, 1374; *Frdl.* **11**, 930) oder mit Diäthylmalonester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (M., D.R.P. 265726; *C.* **1913** II, 1633; *Frdl.* **11**, 932). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; löslich in verd. Alkalilaugen (M., D.R.P. 265726).

1.3-Diallyl-2.4.6-trioxo-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin, 1.3-Diallyl-5.5-diäthyl-barbitursäure $C_{14}H_{20}O_3N_2$ = $(C_2H_5)_2C{<}{}^{CO\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)}_{CO\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)}{>}CO$. *B.* Aus N.N'-Diallyl-harnstoff beim Erhitzen mit Diäthylmalonylchlorid auf 100—120° (MERCK, D.R.P. 258058; *C.* **1913** I, 1374; *Frdl.* **11**, 930). — Kp_9: 153—157°. Unlöslich in Alkalilaugen.

2.4.6-Trioxo-5-äthyl-5-[α(oder β)-chlor-äthyl]-hexahydropyrimidin, 5-Äthyl-5-[α(oder β)-chlor-äthyl]-barbitursäure $C_8H_{11}O_3N_2Cl$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot CHCl\\C_2H_5\end{matrix}{>}C{<}{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}{>}CO$ oder $\begin{matrix}CH_2Cl\cdot CH_2\\C_2H_5\end{matrix}{>}C{<}{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5.5-Diäthyl-barbitursäure beim Erhitzen mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff und Trichloressigsäure auf 155—160° (EINHORN, D.R.P. 272611; *C.* **1914** I, 1471; *Frdl.* **11**, 926). — Prismen (aus Methanol). F: 199—200°.

2.4.6-Trioxo-5-äthyl-5-[α(oder β)-brom-äthyl]-hexahydropyrimidin, 5-Äthyl-5-[α(oder β)-brom-äthyl]-barbitursäure $C_8H_{11}O_3N_2Br$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot CHBr\\C_2H_5\end{matrix}{>}C{<}{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}{>}CO$ oder $\begin{matrix}CH_2Br\cdot CH_2\\C_2H_5\end{matrix}{>}C{<}{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 5.5-Diäthyl-barbitursäure mit Brom im Rohr auf 175—185° (EINHORN, D.R.P. 272611; *C.* **1914** I, 1471; *Frdl.* **11**, 926). — Nadeln (aus Methanol, Benzol oder Toluol). F: 172—174°.

4.6-Dioxo-2-thion-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin, N.N'-Diäthylmalonylthioharnstoff, 5.5-Diäthyl-2-thio-barbitursäure $C_8H_{12}O_2N_2S$ = $(C_2H_5)_2C{<}{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}{>}CS$ bezw. desmotrope Formen *(S. 491)*. *B.* {Beim Erhitzen von Diäthylmalonsäure-diäthylester ...... (E. FISCHER, DILTHEY, *A.* **335**, 350)}; MERCK, D.R.P. 234012; *C.* **1911** I, 1469; *Frdl.* **10**, 1153). Aus Diäthylmalonester beim Erhitzen mit Thioharnstoff in Gegenwart von Natrium oder Natriumamid (M., D.R.P. 235801; *C.* **1911** II, 241; *Frdl.* **10**, 1153).

6. Trioxo-Verbindungen $C_9H_{14}O_3N_2$.

1. ***2.4.6-Trioxo-5-[α-äthyl-propyl]-hexahydropyrimidin, 5-[α-Äthyl-propyl]-barbitursäure*** $C_9H_{14}O_3N_2$ = $(C_2H_5)_2CH\cdot HC{<}{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von sek.-Amyl-malonsäure-diäthylester (Ergw. Bd. II, S. 288) mit Harnstoff (BAYER & Co., D.R.P. 293163; *C.* **1916** II, 531; *Frdl.* **13**, 799). — F: 198°.

2. *2.4.6-Trioxo-5-äthyl-5-isopropyl-hexahydropyrimidin, 5-Äthyl-5-isopropyl-barbitursäure* $C_9H_{14}O_3N_2 = \frac{(CH_3)_2CH}{C_2H_5}>C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Äthylisopropylcyanessigsäure-äthylester beim Erhitzen mit Guanidinnitrat und Natriumäthylat in Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 293163; *C.* **1916** II, 531; *Frdl.* **13**, 799). — Nadeln (aus Wasser). F: 203°.

7. **2.4.6-Trioxo-5.5-dipropyl-hexahydropyrimidin, N.N'-Dipropylmalonyl-harnstoff, 5.5-Dipropyl-barbitursäure,** Proponal $C_{10}H_{16}O_3N_2 = (C_2H_5\cdot CH_2)_2C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen (*S. 492*). Rotiert auf der Oberfläche von Wasser (GEPPERT, *C.* **1919** I, 684). — Liefert beim Erhitzen mit Brom im Rohr auf 150—155° 5.5-Bis-[x-brom-propyl]-barbitursäure (s. u.) (EINHORN, D.R.P. 272611; *C.* **1914** I, 1471; *Frdl.* **11**, 926). — Mikrochemischer Nachweis: VAN ITALLIE, VAN DER VEEN, *C.* **1919** IV, 801. — Verbindung mit O(Ch)-Äthyl-hydrocuprein (S. 152). Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 127—128° (MERCK, D.R.P. 291421; *C.* **1916** I, 914; *Frdl.* **12**, 754). — Verbindung mit O(Ch)-Propyl-hydrocuprein (S. 153). Mikrokrystallines Pulver. F: 103° (M., D.R.P. 291421). — Verbindung mit Chinin. Nadeln. F: 127—128° (M., D.R.P. 249908; *C.* **1912** II, 777; *Frdl.* **11**, 988). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton, löslich in Äther, Chloroform, siedendem Benzol, Ligroin und Wasser.

5.5-Bis-[x-brom-propyl]-barbitursäure $C_{10}H_{14}O_3N_2Br_2 = (C_3H_6Br)_2C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5.5-Dipropyl-barbitursäure beim Erhitzen mit Brom im Rohr auf 150—155° (EINHORN, D. R. P. 272611; *C.* **1914** I, 1471; *Frdl.* **11**, 926). — Nadeln (aus Methanol). F: 176°.

4.6-Dioxo-2-thion-5.5-dipropyl-hexahydropyrimidin, N.N'-Dipropylmalonylthioharnstoff, 5.5-Dipropyl-2-thio-barbitursäure $C_{10}H_{16}O_2N_2S = (C_2H_5\cdot CH_2)_2C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CS$ bezw. desmotrope Formen (*S. 494*). *B.* Aus Dipropylmalonsäurediäthylester beim Erhitzen mit Thioharnstoff und Natriumäthylat in Alkohol auf 100° (MERCK, D.R.P. 234012; *C.* **1911** I, 1469; *Frdl.* **10**, 1152). — Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

8. **Trioxo-Verbindungen** $C_{11}H_{18}O_3N_2$.

1. *2.4.6-Trioxo-5-äthyl-5-[α-methyl-butyl]-hexahydropyrimidin, 5-Äthyl-5-[α-methyl-butyl]-barbitursäure* $C_{11}H_{18}O_3N_2 = \frac{C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)}{C_2H_5}>C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) Äthyl-[α-methyl-butyl]-malonsäure-äthylester-nitril beim Kochen mit Guanidin in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat und Verseifen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 293163; *C.* **1916** II, 531; *Frdl.* **13**, 800). — Nadeln (aus Wasser). F: 130°.

2. *2.4.6-Trioxo-5-äthyl-5-[α-äthyl-propyl]-hexahydropyrimidin, 5-Äthyl-5-[α-äthyl-propyl]-barbitursäure* $C_{11}H_{18}O_3N_2 = \frac{(C_2H_5)_2CH}{C_2H_5}>C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Äthyl-sek.-amyl-malonsäure-äthylester-nitril (Ergw. Bd. II, S. 294) bei der Kondensation mit Guanidin in siedendem Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat und folgenden Verseifung mit verd. Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 293163; *C.* **1916** II, 531; *Frdl.* **13**, 800). Aus 5-sek.-Amyl-barbitursäure durch Äthylierung (B. & Co.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 162°.

2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3N_2$.

1. **2.6-Dioxo-4-formyl-tetrahydropyrimidin, 2.6-Dioxo-tetrahydropyrimidin-aldehyd-(4)** bezw. **2.6-Dioxy-pyrimidin-aldehyd-(4)** $C_5H_4O_3N_2 = HC<\frac{C(CHO)\cdot NH}{CO\text{——}NH}>CO$ bezw. $HC<\frac{C(CHO)\cdot N}{C(OH):N}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Uracil-aldehyd-(4).** *B.* Aus 6-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin-aldehyd-(4)-diäthylacetal durch Kochen mit Salzsäure (JOHNSON, CRETCHER, *Am. Soc.* **37**, 2151). — Prismen mit 1 H_2O (aus verd. Salzsäure). Schmilzt nicht bis 300°.

2-Oxo-6-imino-4-formyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2-Oxy-6-amino-pyrimidin-aldehyd-(4)** $C_5H_5O_2N_3 = \mathrm{HC}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{C(CHO)\cdot NH}}{\mathrm{C(:NH)\cdot NH}}{>}\mathrm{CO}$ bezw. $\mathrm{HC}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{C(CHO)\cdot N}}{\mathrm{C(NH_2):N}}{>}\mathrm{C\cdot OH}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Cytosin-aldehyd-(4).** *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-aldehyd-(4) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120° und nachfolgenden Erwärmen des amorphen Reaktionsprodukts mit 20%iger Salzsäure (JOHNSON, MIKESKA, *Am. Soc.* **41**, 816). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: ca. 255° (Zers.). Mäßig löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilaugen und in Säuren. Wird durch längeres Erhitzen mit 20%iger Salzsäure zersetzt.

6-Oxo-2-thion-4-formyl-tetrahydropyrimidin, 2-Thio-uracil-aldehyd-(4) (6-Oxy-2-mercapto-pyrimidin-aldehyd-(4)) $C_5H_4O_2N_2S = \mathrm{HC}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{C(CHO)\cdot NH}}{\mathrm{CO\text{——}NH}}{>}\mathrm{CS}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Diäthylacetal durch Kochen mit verd. Salzsäure (JOHNSON, CRETCHER, *Am. Soc.* **37**, 2149). — Gelbe Tafeln mit 1 H_2O (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 250°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Verhalten beim Erwärmen mit Wasser: J., CR.

Diäthylacetal $C_9H_{14}O_3N_2S = \mathrm{HC}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{C[CH(O\cdot C_2H_5)_2]\cdot NH}}{\mathrm{CO\text{————}NH}}{>}\mathrm{CS}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus γ.γ-Diäthoxy-acetessigsäureäthylester durch Erwärmen mit Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, CRETCHER, *Am. Soc.* **37**, 2149). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Salzsäure. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 6-Oxo-2-thion-4-formyl-tetrahydropyrimidin. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid oder Äthylbromid in Natriumalkoholat-Lösung das Diäthylacetal des 6-Oxy-2-methylmercapto-pyrimidin-aldehyds-(4) bezw. des 6-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin-aldehyds-(4).

Phenylhydrazon $C_{11}H_{10}ON_4S = \mathrm{HC}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{C(CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot NH}}{\mathrm{CO\text{————}NH}}{>}\mathrm{CS}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Oxo-2-thion-4-formyl-tetrahydropyrimidin bei der Einw. von Phenylhydrazin und Natriumacetat in verd. Salzsäure (JOHNSON, CRETCHER, *Am. Soc.* **37**, 2150). — Gelbe Nadeln. Schmilzt nicht bis 300°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Benzol und Petroläther.

2. Trioxo-Verbindungen $C_6H_6O_3N_2$.

1. ***2.6-Dioxo-5-methyl-4-formyl-tetrahydropyrimidin, 2.6-Dioxo-5-methyl-tetrahydropyrimidin-aldehyd-(4)*** bezw. ***2.6-Dioxy-5-methyl-pyrimidin-aldehyd-(4)*** $C_6H_6O_3N_2 = \mathrm{CH_3\cdot C}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{C(CHO)\cdot NH}}{\mathrm{CO\text{——}NH}}{>}\mathrm{CO}$ bezw. $\mathrm{CH_3\cdot C}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{C(CHO)\cdot N}}{\mathrm{C(OH){=}N}}{>}\mathrm{C\cdot OH}$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***5-Methyl-uracil-aldehyd-(4), Thymin-aldehyd-(4).*** *B.* Aus 6-Oxy-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin-aldehyd-(4)-diäthylacetal durch Erhitzen mit Salzsäure (1:1) auf dem Wasserbad (JOHNSON, CRETCHER, *J. biol. Chem.* **26**, 112). — Nadeln oder Tafeln mit 1 H_2O (aus verd. Salzsäure), Krystalle mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). F: 212—213°. Löslich in Eisessig und Wasser.

Anil $C_{12}H_{11}O_2N_3 = \mathrm{CH_3\cdot C}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{C(CH:N\cdot C_6H_5)\cdot NH}}{\mathrm{CO\text{————}NH}}{>}\mathrm{CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.6-Dioxo-5-methyl-4-formyl-tetrahydropyrimidin durch Kochen mit Anilin (JOHNSON, CRETCHER, *J. biol. Chem.* **26**, 113). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 272°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Oxim $C_6H_7O_3N_3 = \mathrm{CH_3\cdot C}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{C(CH:N\cdot OH)\cdot NH}}{\mathrm{CO\text{————}NH}}{>}\mathrm{CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.6-Dioxo-5-methyl-4-formyl-tetrahydropyrimidin und Hydroxylamin in Natronlauge (JOHNSON, CRETCHER, *J. biol. Chem.* **26**, 112). — Platten (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 257°. Schwer löslich in Essigsäure, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Phenylhydrazon $C_{12}H_{12}O_2N_4 = \mathrm{CH_3\cdot C}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{C(CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot NH}}{\mathrm{CO\text{————}NH}}{>}\mathrm{CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.6-Dioxo-5-methyl-4-formyl-tetrahydropyrimidin durch Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure (JOHNSON, CRETCHER, *J. biol. Chem.* **26**, 112). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 272°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

6-Oxo-2-thion-5-methyl-4-formyl-tetrahydropyrimidin (6-Oxy-2-mercapto-5-methyl-pyrimidin-aldehyd-(4)) $C_6H_6O_2N_2S = CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(CHO)\cdot NH\\CO\text{———}NH\end{matrix}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Diäthylacetal durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (Johnson, Cretcher, *J. biol. Chem.* **26**, 109). — Krystalle (aus Alkohol). Krystallisiert aus verd. Salzsäure mit 1 H_2O. F: 232—233° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigsäure. Leichter löslich in verd. Salzsäure als in Wasser.

Diäthylacetal $C_{10}H_{16}O_3N_2S = CH_3\cdot C<\begin{matrix}C[CH(O\cdot C_2H_5)_2]\cdot NH\\CO\text{———}NH\end{matrix}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus γ.γ-Diäthoxy-α-methyl-acetessigsäureäthylester durch Erhitzen mit Thioharnstoff und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (Johnson, Cretcher, *J. biol. Chem.* **26**, 108). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Anil $C_{12}H_{11}ON_3S = CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(CH:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\\CO\text{———}NH\end{matrix}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Oxo-2-thion-5-methyl-4-formyl-tetrahydropyrimidin durch Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 100° (Johnson, Cretcher, *J. biol. Chem.* **26**, 110). — Gelbe Platten (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 274°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in heißem Eisessig.

Oxim $C_6H_7O_2N_3S = CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(CH:N\cdot OH)\cdot NH\\CO\text{———}NH\end{matrix}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Oxo-2-thion-5-methyl-4-formyl-tetrahydropyrimidin und Hydroxylamin in Natronlauge (Johnson, Cretcher, *J. biol. Chem.* **26**, 109). — Platten (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 233°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser.

Phenylhydrazon $C_{12}H_{12}ON_4S = CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\\CO\text{———}NH\end{matrix}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Oxo-2-thion-5-methyl-4-formyl-tetrahydropyrimidin und Phenylhydrazin in heißer Essigsäure (Johnson, Cretcher, *J. biol. Chem.* **26**, 109). — Prismatische Nadeln (aus Eisessig). F: 287° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. *Lactam der Hydantoin-[β-propionsäure]-(5), Lactam der 1-Aminoformyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)* $C_6H_6O_3N_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot HC\cdot CO\\CO\text{ — }N\cdot CO\end{matrix}>NH$.

1-Lactam der 2-Thio-hydantoin-[β-propionsäure]-(5), Lactam der 1-Aminothioformyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_6H_6O_2N_2S = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot HC\cdot CO\\CO\text{——}N\cdot CS\end{matrix}>NH$. *B.* Aus inakt. Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) beim Erwärmen mit Ammoniumrhodanid, Acetanhydrid und Eisessig (Johnson, Guest, *Am.* **47**, 247; J., Nicolet, *Am.* **49**, 204). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 206° (Zers.) (J., G.). Leichter löslich in Alkohol als in Wasser (J., G.). — Liefert beim Eindampfen mit verd. Salzsäure 2-Thio-hydantoin-[β-propionsäure]-(5) (J., G.).

3. 2.4.6-Trioxo-5-allyl-hexahydropyrimidin, N.N′-Allylmalonyl-harnstoff, 5-Allyl-barbitursäure $C_7H_8O_3N_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen.

B. Aus Allylmalonsäurediäthylester durch Erhitzen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung auf 100° (Johnson, Hill, *Am.* **46**, 540). Aus Barbitursäure durch Kochen mit 1 Mol Allylbromid und Natriumacetat in verd. Alkohol (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 268158; *C.* **1914** I, 201; *Frdl.* **11**, 934). — Tafeln (aus Alkohol). F: 167° (J., H.), 162° (Ges. f. chem. Ind. Basel). Löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Benzol (J., H.; Ges. f. chem. Ind. B.). — Gibt beim Erhitzen mit 50%iger Kalilauge auf 130—150° Allylmalonsäure (J., H.).

4.6-Dioxo-2-imino-5-allyl-hexahydropyrimidin, N.N′-Allylmalonyl-guanidin bezw. 4.6-Dioxy-2-amino-5-allyl-pyrimidin $C_7H_9O_2N_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}>C:NH$ bezw. $CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C<\begin{matrix}C(OH):N\\C(OH)\cdot N\end{matrix}>C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Allylmalonsäurediäthylester durch Erhitzen mit Guanidin und Natriumäthylat-Lösung (Johnson, Hill, *Am.* **46**, 541). — Tafeln mit 2 H_2O (aus Essigsäure). F: 265—266°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Benzol.

4. **2.4.6-Trioxo-5-äthyl-5-cyclohexyl-hexahydropyrimidin, 5-Äthyl-5-cyclohexyl-barbitursäure** $C_{12}H_{18}O_3N_2 = {C_6H_{11} \atop C_2H_5}{>}C{<}{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}{>}CO$. *B.* Aus Äthyl-cyclohexyl-cyanessigsäureäthylester durch Kochen mit Guanidin und Natriumäthylat-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit siedender 40%iger Schwefelsäure (Bayer & Co., D. R. P. 293163; *C.* **1916** II, 531; *Frdl.* **13**, 799). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 197°.

3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3N_2$.

1. **5(bezw. 3)-Oxo-3.4(bezw. 4.5)-malonyl-pyrazolin, 3.4(bezw. 4.5)-Malonyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)** $C_6H_4O_3N_2$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot CO\cdot HC\text{——}CO \\ OC\text{————}C{:}N\cdot NH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2C\cdot CO\cdot C\text{——}CO \\ OC\text{——}C\cdot NH\cdot NH \end{array}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-3.4-malonyl-pyrazolon-(5) $C_{12}H_8O_3N_2$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot CO\cdot HC\text{——}CO \\ OC\text{————}C{:}N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem bei 184—186° (Zers.) schmelzenden Monophenylhydrazon des höherschmelzenden Oxalylacetessigsäureäthylesters (Ergw. Bd. X, S. 413) durch Kochen mit Eisessig (Wislicenus, Schöllkopf, *J. pr.* [2] **95**, 288). — Gelbe Krystalle (aus Alkalilauge + Schwefelsäure). Zersetzt sich bei ca. 190°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Eisessig. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisenchlorid oder Kaliumdichromat eine blaue Färbung.

2. **2.4.6-Trioxo-5.5-diallyl-hexahydropyrimidin, N.N'-Diallylmalonylharnstoff, 5.5-Diallyl-barbitursäure, Dial** $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_2{:}CH\cdot CH_2)_2C{<}{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Diallylmalonsäurediäthylester durch Erhitzen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung auf 100° (Johnson, Hill, *Am.* **46**, 542). Aus Barbitursäure durch Kochen mit 2 Mol Allylbromid und Natriumacetat in verd. Alkohol (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 268158; *C.* **1914** I, 201; *Frdl.* **11**, 934). — Blättchen (aus Wasser), Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 173° (J., H.), 169—170° (Ges. f. chem. Ind.). Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, mäßig löslich in Benzol (J., H.). — Gibt beim Erhitzen mit 50%iger Kalilauge auf 145° Diallylmalonsäure (J., H.). — Pharmakologische Wirkung: Castaldi, *C.* **1915** II, 430.

4.6-Dioxo-2-imino-5.5-diallyl-hexahydropyrimidin, N.N'-Diallylmalonylguanidin $C_{10}H_{13}O_2N_3 = (CH_2{:}CH\cdot CH_2)_2C{<}{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}{>}C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Diallylmalonsäurediäthylester durch Kondensation mit Guanidin bei Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (Johnson, Hill, *Am.* **46**, 543). — Prismen (aus Essigsäure). Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

3. **5.2'.4'-Trioxo-2.2.5'.5'-tetramethyl-dipyrrolidyliden-(3.3') (?)** $C_{12}H_{16}O_3N_2$ = $HN{<}\begin{array}{l} C(CH_3)_2\cdot CO\quad H_2C\text{——}CO \\ CO\text{——}C\text{===}C\cdot C(CH_3)_2 \end{array}{>}NH$ (?). *B.* Aus γ.γ-Dimethyl-tetramsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 332) durch Erhitzen mit Bariumcarbonat und Wasser auf dem Wasserbad (Gabriel, *B.* **47**, 3038). — Nadeln. Färbt sich von ca. 280° an dunkler. F: 320° bis 321° (Zers.). Schwer löslich in heißem Eisessig und in Wasser. Leicht löslich in alkal. Lösungsmitteln. Verhält sich gegenüber Lackmus wie eine einbasische Säure. — Liefert bei der Einw. von Natriumamalgam in alkal. Lösung eine Verbindung $C_{12}H_{18}O_3N_2$ [Krystalle; F: 282—284° (Zers.); schwer löslich in Wasser; verhält sich wie eine einbasische Säure].

4. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3N_2$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_3N_2$.

1. ***2.4.6-Trioxo-5-phenyl-hexahydropyrimidin, N.N'-Phenylmalonylharnstoff, 5-Phenyl-barbitursäure*** $C_{10}H_8O_3N_2 = C_6H_5\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenylmalonsäurediäthylester durch Erhitzen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 247952; *C.* **1912** II, 212; *Frdl.* **11**, 926). Aus 2-Äthoxy-4.6-dioxo-5-phenyl-tetrahydropyrimidin (S. 502) durch Kochen mit starker Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 249722; *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 928). — Krystalle. F: 250°.

2. ***2.5-Dioxo-4-benzoyl-imidazolidin, 5-Benzoyl-hydantoin*** $C_{10}H_8O_3N_2 =$ $C_6H_5\cdot CO\cdot HC\cdot NH\diagdown$ / $OC\cdot NH\diagup CO$.

2.5-Dioxo-4-thiobenzoyl-imidazolidin, 5-Thiobenzoyl-hydantoin $C_{10}H_8O_2N_2S =$ $C_6H_5\cdot CS\cdot HC\cdot NH\diagdown$ / $OC\cdot NH\diagup CO$. *B.* Aus 5-[α-Brom-benzal]-hydantoin durch Kochen mit wäßr. Kaliumhydrosulfid-Lösung (WHEELER, HOFFMAN, JOHNSON, *J. biol. Chem.* **10**, 155). — Gelbe Prismen (aus Essigester). F: 199° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in heißem Wasser.

2. Trioxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_3N_2$.

1. ***2.4.6-Trioxo-5-benzyl-hexahydropyrimidin, N.N'-Benzylmalonylharnstoff, 5-Benzyl-barbitursäure*** $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 496)*. *B.* Aus Benzylmalonsäurediäthylester durch Kochen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung (KAST, *B.* **45**, 3124). Aus 2-Äthoxy-4.6-dioxo-5-benzyl-tetrahydropyrimidin (S. 505) durch Kochen mit 45%iger Bromwasserstoffsäure (BAYER & Co., D. R. P. 249722; *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 928). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206—207° (K.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 150—160° 2.4-Dioxo-5-benzyl-tetrahydropyrimidin (K., *B.* **45**, 3128). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf ca. 120° erhält man 2.4.6-Trichlor-5-benzylpyrimidin (K., *B.* **45**, 3124).

4.6-Dioxo-2-imino-5-benzyl-hexahydropyrimidin, N.N'-Benzylmalonylguanidin bezw. 4.6-Dioxy-2-amino-5-benzyl-pyrimidin $C_{11}H_{11}O_2N_3 =$ $C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{smallmatrix}>C:NH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C<\begin{smallmatrix}C(OH):N\\ C(OH)\cdot N\end{smallmatrix}>C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen von Benzylmalonsäurediäthylester mit Guanidin und Natriumäthylat-Lösung (KAST, *B.* **45**, 3130). — Krystalle mit 1 H_2O. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalilaugen.

2. ***2.4.6-Trioxo-5-methyl-5-phenyl-hexahydropyrimidin, 5-Methyl-5-phenyl-barbitursäure*** $C_{11}H_{10}O_3N_2 = \begin{smallmatrix}C_6H_5\\ CH_3\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Methyl-phenyl-malonsäurediäthylester durch Kochen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 247952; *C.* **1912** II, 212; *Frdl.* **11**, 926). — F: 220°.

3. ***3.5.6-Trioxo-2-benzyl-piperazin*** $C_{11}H_{10}O_3N_2 = HN<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\\ CO\text{——————}CO\end{smallmatrix}>NH$. *B.* Aus dl-Phenylalanin-amid durch Kochen mit Oxalylchlorid in Benzol (BORNWATER, *R.* **36**, 256). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 170° (Zers.). Zeigt die Biuretreaktion.

3. 2.4.6-Trioxo-5-äthyl-5-phenyl-hexahydropyrimidin, 5-Äthyl-5-phenyl-barbitursäure, Luminal $C_{12}H_{12}O_3N_2 = \begin{smallmatrix}C_6H_5\\ C_2H_5\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw.

desmotrope Formen. Zur Bezeichnung Luminal vgl. *C.* **1912** I, 2058. — *B.* Aus Äthylphenyl-malonsäuredimethylester durch Erhitzen mit Harnstoff und Natriummethylat-Lösung

im Rohr auf 105—108° (RISING, STIEGLITZ, *Am. Soc.* **40**, 730). Aus Äthyl-phenyl-malonsäure-diäthylester durch Kochen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 247952; *C.* **1912** II, 212; *Frdl.* **11**, 926). Aus 5-Phenyl-barbitursäure durch Erhitzen mit Äthylbromid und Natronlauge im Rohr auf 100° (B. & Co.). Aus 2-Methoxy-4.6-dioxo-5-äthyl-5-phenyl-tetrahydropyrimidin (S. 506) durch Erwärmen mit 30%iger Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 249722; *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 929). — Blättchen (aus Wasser). F: 174°[1] (R., ST.), 170° (B. & Co.). — Mikrochemischer Nachweis: VAN ITALLIE, VAN DER VEEN, *C.* **1919** IV, 801. — Luminal ist ein Schlafmittel und ein Beruhigungsmittel bei epileptischen Krämpfen; zur pharmakologischen Wirkung vgl. KOCHMANN in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [1923], S. 445; MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [1933], 105, 298, 305, 313, 314, 331, 366, 384, 517. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 26. — Natriumsalz, Luminal-Natrium. Leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 247952). Zur pharmakologischen Wirkung vgl. K. in HEFFTERS Handbuch der exp. Pharm. Bd. I [1923], S. 445; M., G., Die exp. Pharm. 8. Aufl. [1933], S. 105. Prüfung auf Reinheit: Dtsch. Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 457. — Quecksilbersalz. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln und in verd. Säuren, löslich in Alkalilaugen (LAMI, *C.* **1915** II, 395) — Verbindung mit Hydrochinin. Krystalle. F: 165° (B. & Co., D. R. P. 247188; *C.* **1912** II, 74; *Frdl.* **11**, 987). — Verbindung mit Chinin. Krystalle (aus Alkohol). F: 182—183° (B. & Co., D. R. P. 247188).

1-[β.γ-Dibrom-propyl]-2.4.6-trioxo-5-äthyl-5-phenyl-hexahydropyrimidin, 1-[β.γ-Dibrom-propyl]-5-äthyl-5-phenyl-barbitursäure $C_{15}H_{16}O_3N_2Br_2 = \frac{C_6H_5}{C_2H_5}>C<\frac{CO\text{———————}NH}{CO\cdot N(CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br)}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1-Allyl-5-äthyl-5-phenyl-barbitursäure und Brom in Eisessig (MERCK, D. R. P. 265726; *C.* **1913** II, 1632; *Frdl.* **11**, 933). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Methanol). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

1-Allyl-2.4.6-trioxo-5-äthyl-5-phenyl-hexahydropyrimidin, 1-Allyl-5-äthyl-5-phenyl-barbitursäure $C_{15}H_{16}O_3N_2 = \frac{C_6H_5}{C_2H_5}>C<\frac{CO\text{————————}NH}{CO\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Äthyl-phenyl-malonsäurediäthylester durch Erwärmen mit Allylharnstoff und Natriumäthylat-Lösung (MERCK, D. R. P. 265726; *C.* **1913** II, 1632; *Frdl.* **11**, 933). — Krystalle. F: 68—69°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol.

4. **2.4.6-Trioxo-5-propyl-5-phenyl-hexahydropyrimidin, 5-Propyl-5-phenyl-barbitursäure** $C_{13}H_{14}O_3N_2 = \frac{C_6H_5}{C_2H_5\cdot CH_2}>C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Propyl-phenyl-malonsäurediäthylester durch Kochen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 247952; *C.* **1912** II, 212; *Frdl.* **11**, 926). — F: 190°.

5. **2.4.6-Trioxo-5-isopropyl-5-benzyl-hexahydropyrimidin, 5-Isopropyl-5-benzyl-barbitursäure** $C_{14}H_{16}O_3N_2 = \frac{C_6H_5\cdot CH_2}{(CH_3)_2CH}>C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Isopropyl-benzyl-cyanessigsäureäthylester beim Kochen mit Guanidin und Natriumäthylat-Lösung und nachfolgenden Verseifen mit 40%iger Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 293163; *C.* **1916** II, 531; *Frdl.* **13**, 800). — Nadeln (aus Alkohol). F: 230°.

5. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_2$.

1. **2.4.6-Trioxo-5-benzal-hexahydropyrimidin, N.N'-Benzalmalonylharnstoff, 5-Benzal-barbitursäure** $C_{11}H_8O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO.$

4.6-Dioxo-2-thion-5-benzal-hexahydropyrimidin, N.N'-Benzalmalonyl-thioharnstoff, 5-Benzal-2-thio-barbitursäure $C_{11}H_8O_2N_2S = C_6H_5\cdot CH:C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Thio-barbitursäure durch Kondensation mit Benzaldehyd in 12%iger Salzsäure (DOX, PLAISANCE, *Am. Soc.* **38**, 2165). — Gelber Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Pyridin, unlöslich in Äther und Benzol. Leicht löslich in Alkalilaugen.

[1]) Existiert nach KOFLER, R. FISCHER (*Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **273** [1935], 483) außer in der stabilen, bei 174° schmelzenden Modifikation noch in zwei instabilen, bei 156—157° bezw. 166—167° schmelzenden Formen.

4.6-Dioxo-2-thion-5-[2-nitro-benzal]-hexahydropyrimidin, 5-[2-Nitro-benzal]-2-thio-barbitursäure $C_{11}H_7O_4N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}{>}CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Thio-barbitursäure durch Kondensation mit 2-Nitro-benzaldehyd in 12%iger Salzsäure (Dox, Plaisance, *Am. Soc.* **38**, 2165). — Grünlichgelber Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Pyridin, unlöslich in Äther.

2. **2.4.6-Trioxo-5-allyl-5-benzyl-hexahydropyrimidin, 5-Allyl-5-benzyl-barbitursäure** $C_{14}H_{14}O_3N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CH_2}{CH_2{:}CH\cdot CH_2}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von Allyl-benzyl-malonsäurediäthylester mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung (Johnson, Hill, *Am.* **46**, 544). Aus dem Silbersalz der 5-Benzylbarbitursäure bei der Einw. von Allyljodid in Äther (J., H., *Am.* **46**, 545). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 198°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

4.6-Dioxo-2-imino-5-allyl-5-benzyl-hexahydropyrimidin, N.N'-[Allyl-benzyl-malonyl]-guanidin $C_{14}H_{15}O_2N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CH_2}{CH_2{:}CH\cdot CH_2}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}{>}C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Allylbenzylmalonsäuremonoguanidid bei der Einw. von kalter verdünnter Salzsäure (Johnson, Hill, *Am.* **46**, 547). Aus dem Silbersalz des N.N'-Allylmalonyl-guanidins durch Erwärmen mit Benzyljodid in Äther (J., H.). — Pulver. Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in Alkohol und Wasser. — $2C_{14}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Prismen. Wird durch Wasser zersetzt.

3. **2.4.6-Trioxo-5-cyclohexyl-5-benzyl-hexahydropyrimidin, 5-Cyclohexyl-5-benzyl-barbitursäure** $C_{17}H_{20}O_3N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CH_2}{C_6H_{11}}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Cyclohexyl-benzyl-cyanessigsäureäthylester mit Guanidin und Natriumäthylat-Lösung und nachfolgenden Behandeln mit siedender 40%iger Schwefelsäure (Bayer & Co., D. R. P. 293163; *C.* **1916** II, 531; *Frdl.* **13**, 799). — Krystalle (aus Alkohol). F: 265°.

6. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3N_2$.

2.4.6-Trioxo-5-cinnamal-hexahydropyrimidin, 5-Cinnamal-barbitursäure $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}{>}CO$.

4.6-Dioxo-2-thion-5-cinnamal-hexahydropyrimidin, 5-Cinnamal-2-thio-barbitursäure $C_{13}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}{>}CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kondensation von 2-Thio-barbitursäure mit Zimtaldehyd in 12%iger Salzsäure (Dox, Plaisance, *Am. Soc.* **38**, 2166). — Orangeroter Niederschlag. Löslich in Alkalilaugen.

7. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3N_2$.

1. **N.N'-Carbonyl-[2.2-diamino-perinaphthindandion-(1.3)]** [1]) $C_{14}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Calderaro, *G.* **44** II, 389. — *B.* Aus dem Alkoholat des Perinaphthindantrions-(1.2.3) und Harnstoff in warmer Essigsäure (Errera, Sorgès, *G.* **43** II, 630). — Krystalle (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei ca. 250° (E., S.). Sehr schwer löslich in Benzol, leichter in Wasser, Alkohol und Essigsäure (E., S.). Sehr leicht löslich in Soda-Lösung; wird durch Säuren wieder gefällt (E., S.).

$C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}{>}CO$

Monophenylhydrazon $C_{20}H_{14}O_2N_4 = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{CO}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}{>}CO$. *B.* Aus N.N'-Carbonyl-[2.2-diamino-perinaphthindandion-(1.3)] durch Kochen mit Phenylhydrazin in Essigsäure (Calderaro, *G.* **44** II, 389). — Gelbe Blättchen (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 300°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther.

[1]) Bezifferung von „Perinaphthindan" s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 391 Anm. 2.

N-Methyl-N.N'-carbonyl-[2.2-diamino-perinaphthindandion-(1.3)] $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_{10}H_6<{CO \atop CO}>C<{N(CH_3) \atop NH}>CO$. *B.* Aus dem Alkoholat des Perinaphthindantrions-(1.2.3) und N-Methyl-harnstoff in warmer Essigsäure (CALDERARO, *G.* 44 II, 390). — Krystalle (aus Essigsäure). Verändert sich nicht beim Erhitzen bis auf 325°. Unlöslich in Benzol und Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Essigsäure. Löslich in Soda-Lösung.

Monophenylhydrazon $C_{21}H_{16}O_2N_4 = C_{10}H_6<{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5) \atop CO}>C<{N(CH_3) \atop NH}>CO$. *B.* Aus N-Methyl-N.N'-carbonyl-[2.2-diamino-perinaphthindandion-(1.3)] durch Kochen mit Phenylhydrazin in Essigsäure (CALDERARO, *G.* 44 II, 391). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei ca. 300°.

N.N'-Dimethyl-N.N'-carbonyl-[2.2-diamino-perinaphthindandion-(1.3)] $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_{10}H_6<{CO \atop CO}>C<{N(CH_3) \atop N(CH_3)}>CO$. *B.* Aus dem Alkoholat des Perinaphthindantrions-(1.2.3) und N.N'-Dimethyl-harnstoff in warmer Essigsäure (CALDERARO, *G.* 44 II, 392). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 179—180°. Sehr schwer löslich in Äther, leichter in Essigsäure, Alkohol und Benzol. Unlöslich in Soda-Lösung.

N-Äthyl-N.N'-carbonyl-[2.2-diamino-perinaphthindandion-(1.3)] $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_{10}H_6<{CO \atop CO}>C<{N(C_2H_5) \atop NH}>CO$. *B.* Aus Perinaphthindantrion-(1.2.3) und N-Äthyl-harnstoff in warmer Essigsäure (CALDERARO, *G.* 44 II, 391). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 286—287°. Unlöslich in Wasser und Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Essigsäure.

N.N'-Diäthyl-N.N'-carbonyl-[2.2-diamino-perinaphthindandion-(1.3)] $C_{18}H_{16}O_3N_2 = C_{10}H_6<{CO \atop CO}>C<{N(C_2H_5) \atop N(C_2H_5)}>CO$. *B.* Aus dem Alkoholat des Perinaphthindantrions-(1.2.3) und N.N'-Diäthyl-harnstoff in warmer Essigsäure (CALDERARO, *G.* 44 II, 392). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 151—152°. Sehr schwer löslich in Äther, leichter in Eisessig, Benzol und Alkohol.

N-Phenyl-N.N'-carbonyl-[2.2-diamino-perinaphthindandion-(1.3)] $C_{20}H_{12}O_3N_2 = C_{10}H_6<{CO \atop CO}>C<{N(C_6H_5) \atop NH}>CO$. *B.* Aus dem Alkoholat des Perinaphthindantrions-(1.2.3) und N-Phenyl-harnstoff in warmer Essigsäure (CALDERARO, *G.* 44 II, 391). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 266—267°.

N.N'-Carbonyl-[6-nitro-2.2-diamino-perinaphthindandion-(1.3)] $C_{14}H_7O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Hydrat des 6-Nitro-perinaphthindantrions-(1.2.3) durch Erhitzen mit Harnstoff in Essigsäure (CALDERARO, *G.* 46 I, 267). — Gelbes Krystallpulver (aus Essigester). Bräunt sich bei ca. 230°; F: 266° (Zers.). Unlöslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Leicht löslich in Soda-Lösung.

$O_2N\cdot$ [Naphthalinring] $<{\cdot CO \atop \cdot CO}>C<{NH \atop NH}>CO$

2. 2.4.6-Trioxo-5-phenyl-5-benzyl-hexahydropyrimidin, 5-Phenyl-5-benzyl-barbitursäure

$C_{17}H_{14}O_3N_2 = {C_6H_5 \atop C_6H_5\cdot CH_2}>C<{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}>CO$. *B.* Aus Phenyl-benzyl-malonsäurediäthylester durch Kochen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 247952; *C.* 1912 II, 212; *Frdl.* 11, 927). Aus 5-Phenyl-barbitursäure durch Erhitzen mit Benzylchlorid in Natronlauge unter Druck auf 100° (B. & Co.). — F: 235°.

3. 2.4.6-Trioxo-5.5-dibenzyl-hexahydropyrimidin, N.N'-Dibenzyl-malonyl-harnstoff, 5.5-Dibenzyl-barbitursäure

$C_{18}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C<{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}>CO$.

1-[β.γ-Dibrom-propyl]-2.4.6-trioxo-5.5-dibenzyl-hexahydropyrimidin, 1-[β.γ-Dibrom-propyl]-5.5-dibenzyl-barbitursäure $C_{21}H_{20}O_3N_2Br_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C<{CO\text{———}NH \atop CO\cdot N(CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br)}>CO$. *B.* Aus 1-Allyl-5.5-dibenzyl-barbitursäure bei der Einw. von Brom in Eisessig in der Kälte (MERCK, D. R. P. 265726; *C.* 1913 II, 1632; *Frdl.* 11, 932). — Prismen (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

1-Allyl-2.4.6-trioxo-5.5-dibenzyl-hexahydropyrimidin, 1-Allyl-5.5-dibenzyl-barbitursäure $C_{21}H_{20}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C{<}{CO \text{———} NH \atop CO\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)}{>}CO$. *B.* Aus Dibenzylmalonsäurediäthylester durch Erhitzen mit N-Allyl-harnstoff in Natriumäthylat-Lösung (MERCK, D. R. P. 265726; *C.* 1913 II, 1632; *Frdl.* 11, 931). — F: 130°.

8. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3N_2$.

2-Oxo-[anthrachinono-1'.2':4.5-imidazolin], 4.5-Phthalyl-benzimidazolon, „1.2-Oxyanthrimidazol" $C_{15}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.2-Diamino-anthrachinon beim Erhitzen mit Phosgen in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 238981; *C.* 1911 II, 1287; *Frdl.* 10, 757). — Gelbe Nadeln (aus Chinolin). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilauge mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber, in rauchender Schwefelsäure (60% SO_3-Gehalt) mit roter Farbe.

7-Brom-4.5-phthalyl-benzimidazolon $C_{15}H_7O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon beim Kochen mit Urethan, Natriumacetat und wenig Kupferacetat (ULLMANN, JUNGHANNS, *A.* 399, 340). — Gelbgrüne Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 370°. Sehr schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Xylol mit gelber Farbe, leichter in Nitrobenzol und Pyridin. Löslich in Alkalilaugen und in Alkalicarbonat-Lösungen mit roter, in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

9. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3N_2$.

Trioxo-Verbindungen $C_{17}H_{10}O_3N_2$.

1. ***4-Oxo-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin, 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4)*** bezw. ***4-Oxy-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolin*** $C_{17}H_{10}O_3N_2$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Aus

I. II. III.

2-Methyl-chinazolon-(4) durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid (BOGERT, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 34, 185). — Hellgelbe, prismatische Nadeln oder Platten (aus Eisessig). F: ca. 318° (korr.). Sublimiert oberhalb 200°. Löslich in Chloroform, heißem Eisessig, Anilin und Pyridin, schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther. Leicht löslich in warmem wäßrigem Ammoniak, schwer in siedender Natronlauge und siedender Soda-Lösung. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedender Natronlauge 2-[1-Oxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220—270° Phthalsäure und 2-Methyl-chinazolon-(4). — Löst sich orangefarben in konz. Schwefelsäure. — $NaC_{17}H_9O_3N_2$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol, mäßig in Wasser. — $Na_2C_{17}H_8O_3N_2$. Orangerotes Krystallpulver. Geht an der Luft in das Mononatriumsalz über.

Verbindung $C_{40}H_{23}O_4N_5$. *B.* Wurde einmal neben 2-[3-Oxo-1-phenylimino-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4) (s. u.) beim Erhitzen von 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4) mit Anilin bei Gegenwart von Zinkchlorid erhalten (BOGERT, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 34, 191). — Rote Kryställchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 258° (unkorr.).

2-[3-Oxo-1-phenylimino-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4) $C_{23}H_{15}O_2N_3 = C_6H_4{<}{CO\cdot NH \atop N=\dot{C}\cdot HC{<}{CO \atop C(:N\cdot C_6H_5)}{>}C_6H_4}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4) durch Kochen mit Anilin bei Gegenwart von Zinkchlorid (BOGERT, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 34, 190). — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). F: 284—285° (unkorr.). Leicht löslich in Chloroform, Pyridin und heißer konzentrierter Essigsäure, mäßig

löslich in Aceton und Benzol, schwer in Methanol, Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser und in wäßr. Ammoniak. — $NaC_{23}H_{14}O_2N_3$. Hellgelb. — $2C_{23}H_{15}O_2N_3 + ZnCl_2$. Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform + Alkohol).

2-[3-Oxo-1-phenylhydrazono-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4) $C_{23}H_{16}O_2N_4$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH\\N{=}\dot{C}\cdot HC<\begin{matrix}CO\\C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>C_6H_4\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4) durch Erhitzen mit Phenylhydrazin (Bogert, Heidelberger, *Am. Soc.* **34**, 191). — Orangebraunes Krystallpulver (aus Alkohol). F: ca. 225° (unkorr.; Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

3-Äthyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4) $C_{19}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_2H_5\\N{=}\dot{C}\cdot HC<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Äthyl-2-methyl-chinazolon-(4) durch Kochen mit Phthalsäureanhydrid (Bogert, Heidelberger, *Am. Soc.* **34**, 200). — Gelbe, schwach grün fluorescierende Nadeln (aus Alkohol). F: 198,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Methanol und Aceton, sehr schwer in Äther.

6-Nitro-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4) $C_{17}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4) durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 210° (Bogert, Heidelberger, *Am. Soc.* **34**, 198). — Ockergelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 355°. Sehr schwer löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser.

2. *[Indol-(2)]-[isocarbostyril-(3)]-indigo* $C_{17}H_{10}O_3N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C{=}C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4\\CO\cdot NH\end{matrix}$. *B.* Aus 1.4-Dioxy-isochinolin und Isatinchlorid oder Isatin-α-anil (Felix, Friedlaender, *M.* **31**, 70). — Dunkelblaue Nadeln (aus Solventnaphtha). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Schwer löslich in Chloroform und Benzolkohlenwasserstoffen mit blauvioletter Farbe, schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser. Absorptionsspektrum: F., F., *M.* **31**, 59. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine orangerote Küpe.

10. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-62}O_3N_2$.

Dicöramidonyl-(14.14′)-keton $C_{41}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4′-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzophenon durch Behandeln mit Kondensationsmitteln (Höchster Farbw., D. R. P. 246337; *C.* **1912** I, 1644; *Frdl.* **11**, 729). — Braungelbes Pulver. Löslich in Eisessig mit braungelber, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. Gibt beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge eine rote Küpe, aus der Baumwolle goldgelb gefärbt wird.

D. Tetraoxo-Verbindungen.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4N_2$.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_4H_2O_4N_2$.

1. *2.4.5.6-Tetraoxo-hexahydropyrimidin, N.N′-Mesoxalyl-harnstoff, Alloxan* $C_4H_2O_4N_2 = OC<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}>CO$ *(S. 500)*. *B.* Aus 5.5-Diäthoxy-barbitursäure beim Auflösen in wasserfreier Salpetersäure (van Prooye, *R.* **34**, 335). — *Darst.* Man übergießt 100 g gepulverte Harnsäure mit einem siedenden Gemisch von 300 cm³ Eisessig und

50 cm³ Wasser und leitet Chlor in schnellem Strom ein, bis die milchige Färbung des Gemisches verschwindet (BILTZ, HEYN, *A*. **413**, 61). — Wasserfreies Alloxan krystallisiert rhombisch (RIEDEL, *B*. **45**, 3665). Läßt sich aus Aceton oder Eisessig bei Ausschluß von Wasser unverändert umkrystallisieren (BILTZ, *B*. **45**, 3662). Rötet sich von 230° an und schmilzt bei 256° (korr.) unter Zersetzung (BILTZ). Ist im Vakuum sublimierbar (BILTZ). Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, leicht in Alkohol, Methanol und Eisessig, schwer in Chloroform, Petroläther, Toluol, Essigester und Essigsäureanhydrid, unlöslich in Äther. Das Monohydrat löst sich in warmem Eisessig zu einer gelben Lösung, aus der sich beim Abkühlen ein Gemisch von wasserfreiem Alloxan und viel Monohydrat ausscheidet (BILTZ). Die wäßr. Lösung des Monohydrats färbt sich beim Erhitzen gelb und wird beim Erkalten wieder farblos (BIILMANN, BENTZON, *B*. **51**, 532). Alloxan erniedrigt die Löslichkeit von Alloxantin in Wasser (BII., BEN.). Diffusion in Wasser: ÖHOLM, *C*. **1913** I, 1649. Kryoskopisches Verhalten in Wasser und in wäßr. Natriumbenzoat-Lösung: PELLINI, AMADORI, *R. A. L.* [5] **19** I, 484. Elektrische Leitfähigkeit in frisch bereiteter wäßr. Lösung: BÖESEKEN, *R*. **37**, 151; BII., BEN. Zeitliche Änderung der Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: BÖE.; BII., BEN. Borsäure vermindert die Leitfähigkeit in wäßr. Lösung (BÖE.). — Einfluß von Alloxan auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessigester in wäßr. Lösung: CALCAGNI, *R. A. L.* [5] **25** I, 643. — Über die Zersetzungsprodukte von Alloxan bei längerem Aufbewahren vgl. a. GORTNER, *Am. Soc.* **33**, 85; vgl. hierzu WHEELER, *Am. Soc.* **32**, 809; BOGERT, *Am. Soc.* **32**, 809; FRANKLIN, *Am. Soc.* **32**, 1362. Reaktionsmechanismus der Oxydation von Alloxan zu Parabansäure: BILTZ, HEYN, BERGIUS, *A*. **413**, 76. Gleichgewicht der Reaktion: Alloxan + 2HI ⇌ Dialursäure + I_2 in konzentrierter und in verdünnter wäßriger Lösung: BII., BEN. Alloxan oxydiert Benzylamin bei Siedetemperatur und α-Amino-phenylessigsäure in siedendem Wasser zu Benzaldehyd (TRAUBE, *B*. **44**, 3147, 3148), α-Amino-buttersäure in siedendem Wasser zu Propionaldehyd (HURTLEY, WOOTTON, *Soc.* **99**, 292). Spaltet bei der Einw. von Natriumhypobromit 1 Atom Stickstoff ab (VON CORDIER, *M*. **33**, 762, 776; vgl. a. BILTZ, BEHRENS, *B*. **43**, 1999). Gibt beim Aufbewahren in wäßriger, mit Schwefeldioxyd gesättigter Lösung Bis-[5-oxy-barbituryl]-sulfit (S. 430) (BILTZ). Reagiert mit Hydrazin in wäßr. Lösung in der Kälte unter Bildung von Stickstoff, Alloxantin und Alloxan-hydrazon-(5) (?); bei der Einw. von überschüssigem Hydrazin in der Wärme erhält man hauptsächlich Stickstoff und Dialursäure (PELLIZZARI, CANTONI, *G*. **41** I, 23, 24). Bei der Einw. von Hydrazin in wäßriger, mit Schwefeldioxyd gesättigter Lösung bildet sich das Hydrazinsalz der alloxanschwefligen Säure (PELLIZ., CAN.). Wasserfreies Alloxan liefert bei der Einw. von wasserfreiem Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff 5-Oxy-5-methoxy-barbitursäure; reagiert analog mit Alkohol und Benzylalkohol (BILTZ). Zur Bildung von Harnsäureglykol

HN·CO·C(OH)·NH＼
| | CO
OC·NH·C(OH)·NH／

(Syst. No. 4172) aus Alloxan und Harnstoff vgl. a. BILTZ, HEYN, *B*. **47**, 460. Alloxantetrahydrat liefert beim Erhitzen mit Harnstoff und verd. Salzsäure bis zum Sieden in der Hauptsache alloxansauren Harnstoff (BEHREND, ZIEGER, *A*. **410**, 344). Alloxan liefert mit N-Methyl-harnstoff beim Zusammenschmelzen oder in siedender wäßriger Lösung 9-Methyl-4.5-dioxy-4.5-dihydro-harnsäure (BILTZ, KREBS, *B*. **43**, 1516; vgl. BILTZ, HEYN, *B*. **45**, 1669). Reagiert analog mit N.N'-Dimethyl-harnstoff unter Bildung von 7.9-Dimethyl-4.5-dioxy-4.5-dihydro-harnsäure (BILTZ, KREBS; BILTZ). Gibt in wäßr. Lösung mit α-Aminosäuren, wie z. B. Tyrosin, starke Murexidfärbungen; bei der Umsetzung mit 1 Mol Glycin in verdünnter wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur entsteht eine Verbindung $C_8H_8O_7N_6$ (rosa Krystalle), die bei wiederholtem Behandeln mit Natronlauge und Salzsäure Uramil liefert (HUR., WOO.). Kondensiert sich mit 4-Amino-antipyrin in siedendem Alkohol zu der Verbindung

C_6H_5·N——CO＼ ／CO·NH＼
| C·N:C CO
CH_3·N·C(CH_3)／ ＼CO·NH／

(A. MEYER, *A. ch.* [9] **1**, 297). Beim Behandeln mit 1-Methyl-dialursäure in siedendem Wasser entsteht Methylalloxantin (BILTZ, HEYN, *B*. **52**, 1310). Liefert beim Erwärmen mit N-Phenyl-rhodanin (Syst. No. 4298) in Eisessig auf 60—70° die Verbindung

C_6H_5·N·CO＼ ／CO·NH＼
| C:C CO
SC——S／ ＼CO·NH／

(BUTSCHER, *M*. **32**, 10). Verhalten gegen Proteine: HUR., WOO. — Einfluß von Alloxan auf die Pflanzenatmung: IWANOW, *Bio. Z.* **32**, 96, auf das Wachstum von Weizen: CAMERON, *J. phys. Chem.* **14**, 420. — Farbreaktion mit Dichromat in schwefelsaurer Lösung: AGULHON, THOMAS, *Bl.* [4] **11**, 73. — Verbindung mit Wasserstoffperoxyd $10C_4H_2O_4N_2 + H_2O_2$. Krystalle (STOLTZENBERG, *B*. **49**, 1545, 1546). — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_4H_2O_4N_2$. *B*. Aus Alloxan und Hydrazinhydrat in Methanol (RICHTER, *B*. **44**, 2157, 2158). Farbloses Pulver. Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Geht bei Einw. von wasserhaltigem Methanol unter Stickstoff-Entwicklung in dialursaures Ammoniak über. — $KC_4HO_4N_2 + H_2O$. Krystallpulver. Färbt sich bei ca. 230° gelb; zersetzt sich bei ca. 235° (BEHREND, ZIEGER, *A*. **410**, 351). Löslich in ca. 20 Tln. Wasser. — Verbindungen mit Harnstoff: $CH_4ON_2 + C_4H_2O_4N_2$. *B*. Aus der

folgenden Verbindung beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (BEH., ZIE.). Gelbe, mikroskopische Nadeln. Färbt sich bei 170° rot und zersetzt sich bei 185—186°. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $CH_4ON_2 + C_4H_2O_4N_2 + H_2O$. *B.* Aus Alloxantetrahydrat und Harnstoff in kalter wäßriger Lösung (BEH., ZIE.). Farblos, krystallinisch. Färbt sich von 120° an rot, zersetzt sich bei 133—134°. Sehr leicht löslich in Wasser. Liefert beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig etwas Harnsäureglykol. Gibt bei Einw. von verd. Salpetersäure Harnstoffnitrat. — Verbindung mit p-Phenylendiamin $C_6H_8N_2 + C_4H_2O_4N_2$. *B.* Aus Alloxan und p-Phenylendiamin in Wasser bei 30° (RICH.). Blauschwarz. Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in warmem Wasser mit blauer, in Alkohol mit rotvioletter, in Aceton mit weinroter Farbe. Die Lösung in verd. Salzsäure ist blau, die Lösung in Alkalilauge rot.

Funktionelle Derivate des Alloxans.

1. Derivate, die nur durch Veränderung der Oxogruppen entstanden sind.

5-Oxy-5-methoxy-barbitursäure, Alloxan-methylalkoholat $C_5H_6O_5N_2 = \frac{HO}{CH_3 \cdot O}>C<\frac{CO \cdot NH}{CO \cdot NH}>CO$. *B.* Aus wasserfreiem Alloxan und wasserfreiem Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (BILTZ, *B.* **45**, 3667). — Krystalle. Schäumt bei 115—125° auf, zersetzt sich bei ca. 235° (korr.).

5-Oxy-5-äthoxy-barbitursäure, Alloxan-äthylalkoholat $C_6H_8O_5N_2 = \frac{HO}{C_2H_5 \cdot O}>C<\frac{CO \cdot NH}{CO \cdot NH}>CO$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BILTZ, *B.* **45**, 3667). — Prismen. Schäumt bei 125—135° auf, färbt sich rot und schmilzt bei 252—254° (korr.) unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol.

5.5-Diäthoxy-barbitursäure $C_8H_{12}O_5N_2 = (C_2H_5 \cdot O)_2C<\frac{CO \cdot NH}{CO \cdot NH}>CO$. *B.* Beim Kochen von Diäthoxymalonsäurediamid mit Oxalylchlorid in Benzol (VAN PROOYE, *R.* **34**, 334). Beim Erhitzen von Diäthoxymalonsäurediäthylester mit Harnstoff in Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100—110° (VAN P.). — Nadeln (aus Wasser). F: 165°. Unlöslich in Petroläther, löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Liefert bei der Einw. von wasserfreier Salpetersäure Alloxan. — $Ag_2C_8H_{10}O_5N_2$ (?) (im Vakuum getrocknet). Pulver.

5-Oxy-5-phenoxy-barbitursäure $C_{10}H_8O_5N_2 = \frac{HO}{C_6H_5 \cdot O}>C<\frac{CO \cdot NH}{CO \cdot NH}>CO$. Vgl. hierzu 5-Oxy-5-[4-oxy-phenyl]-barbitursäure (S. 526).

5-Oxy-5-p-tolyloxy-barbitursäure $C_{11}H_{10}O_5N_2 = \frac{HO}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O}>C<\frac{CO \cdot NH}{CO \cdot NH}>CO$. Vgl. hierzu 5-Oxy-5-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-barbitursäure (S. 526).

5-Oxy-5-benzyloxy-barbitursäure, Alloxan-benzylalkoholat $C_{11}H_{10}O_5N_2 = \frac{HO}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O}>C<\frac{CO \cdot NH}{CO \cdot NH}>CO$. *B.* Beim Erwärmen von wasserfreiem Alloxan mit Benzylalkohol in Eisessig und Einleiten von Chlorwasserstoff (BILTZ, *B.* **45**, 3667). — Prismen (aus Aceton + Chloroform). Verliert von ca. 200° ab Benzylalkohol. F: 255—256° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton und Essigester, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. — Liefert bei der Einw. von Wasser Benzylalkohol und Alloxan.

5-Oxy-barbitursäure-sulfonsäure-(5), **alloxanschweflige Säure** $C_4H_4O_7N_2S = \frac{HO}{HO_3S}>C<\frac{CO \cdot NH}{CO \cdot NH}>CO$ *(S. 504)*. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht beim Sättigen einer wäßr. Lösung von Alloxan und Hydrazinhydrat mit Schwefeldioxyd (PELLIZZARI, CANTONI, *G.* **41** I, 23). — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_4H_4O_7N_2S$. Farblose Krystalle. Löslich in Wasser. Gibt beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Schwefeldioxyd Alloxan-hydrazon-(5)(?).

Bis-[5-oxy-barbituryl]-sulfit, „Alloxansulfit" $C_8H_6O_{11}N_4S = \left[OC<\frac{NH \cdot CO}{NH \cdot CO}>C(OH)-\right]_2 SO_3$. *B.* Beim Aufbewahren einer wäßrigen, mit Schwefeldioxyd gesättigten Lösung von Alloxan im Vakuumexsiccator (BILTZ, *B.* **45**, 3672). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 184°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Methanol und Essigsäureanhydrid, schwerer in Essigester, fast unlöslich in Eisessig, Chloroform und Äther.

5-Oxy-5-ureido-barbitursäure, **5-Oxy-pseudoharnsäure** $C_5H_6O_5N_4 = \frac{HO}{H_2N \cdot CO \cdot NH}>C<\frac{CO \cdot NH}{CO \cdot NH}>CO$. *B.* Beim Eintragen von 5-Chlor-pseudoharnsäure in kaltes Wasser (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 10, 28). — Blättchen. Schmilzt bei ca. 210° (korr.) unter

Zersetzung und Rotfärbung. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in Wasser, mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in der Wärme oder mit angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Pseudoharnsäure. Lagert sich bei langsamem Abdunsten seiner wäßr. Lösung oder beim Behandeln mit Wasser in Gegenwart von etwas Brom bei Zimmertemperatur in Harnsäureglykol $\begin{matrix}HN\cdot CO\cdot C(OH)\cdot NH\\ OC\cdot NH\cdot C(OH)\cdot NH\end{matrix}\!>\!CO$ (Syst. No. 4172) um. Spaltet sich beim Lösen in siedendem Wasser in Alloxan und Harnstoff. Bei kurzem Stehenlassen in konz. Salpetersäure erhält man Harnstoffnitrat. Gibt bei der Einw. von wäßr. Ammoniak 5-Amino-pseudoharnsäure, bei größerem Überschuß an Ammoniak 4-Oxy-5-amino-4.5-dihydro-harnsäure. Beim Kochen mit Methanol + Chlorwasserstoff bildet sich 5-Methoxy-pseudoharnsäure.

5-Methoxy-5-benzamino-barbitursäure, 7-Benzoyl-5-methoxy-uramil $C_{12}H_{11}O_5N_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot O\\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Benzenyluramil $\begin{matrix}HN\cdot CO\cdot C\cdot N\\ OC\cdot NH\cdot C\cdot O\end{matrix}\!>\!C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4673) in Methanol (BILTZ, *A.* **404**, 182). — Prismen (aus Wasser). F: 244° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, schwerer in Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Äther und Toluol. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure Uramil.

5-Methoxy-5-[carbomethoxy-amino]-barbitursäure, 5-Methoxy-uramil-carbonsäure-(7)-methylester $C_7H_9O_6N_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot O\\ CH_3\cdot O_2C\cdot NH\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine methylalkoholische Lösung von Uramil-carbonsäure-(7)-methylester (BILTZ, *A.* **404**, 208). — Rhomboederförmige Krystalle (aus Wasser). F: 212° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Eisessig, schwerer in Aceton und Essigester, fast unlöslich in Chloroform und Äther.

5-Methoxy-5-[carbäthoxy-amino]-barbitursäure, 5-Methoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester $C_8H_{11}O_6N_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot O\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus Uramil-carbonsäure-(7)-äthylester und Methanol in Gegenwart von Chlor (BILTZ, *A.* **404**, 207). — Prismen (aus Wasser). F: 210° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid Uramil. — Äthylaminsalz $C_2H_7N + C_8H_{11}O_6N_3$. Amorph. F: 168—170° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwerer in Alkohol, Essigester und Chloroform, unlöslich in Benzol, Toluol, Petroläther und Äther. Gibt bei der Einw. von warmer verdünnter Salzsäure den freien Ester zurück.

5-Methoxy-5-ureido-barbitursäure, 5-Methoxy-pseudoharnsäure $C_6H_8O_5N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot O\\ H_2N\cdot CO\cdot NH\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Pseudoharnsäure in Methanol unter Kühlung (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 9, 27). Beim Kochen von 5-Oxy-pseudoharnsäure mit Methanol + Chlorwasserstoff (B., H., *A.* **413**, 11, 33). Aus 5-Chlor-pseudoharnsäure und heißem Methanol (B., H., *A.* **413**, 10, 27). Beim Schütteln von 4.5-Dimethoxy-4.5-dihydro-harnsäure mit konz. Salzsäure (B., H., *A.* **413**, 8, 21). — Rhomboederförmige Krystalle (aus Wasser). F: 202—204° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer bis unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Schütteln mit Natriumamalgam und Wasser oder Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf dem Wasserbad Pseudoharnsäure. Gibt beim Kochen mit Eisessig 4-Oxy-5-methoxy-4.5-dihydro-harnsäure.

5-Methoxy-5-[ω-methyl-ureido]-barbitursäure, 9-Methyl-5-methoxy-pseudoharnsäure $C_7H_{10}O_5N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot O\\ CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus 9-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure und Methanol (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 88, 92). — Tafeln (aus Methanol). F: 195—196° (korr.; Zers.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Methanol, schwer oder unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in 9-Methyl-4-oxy-5-methoxy-4.5-dihydro-harnsäure über.

5-Äthoxy-5-benzamino-barbitursäure, 7-Benzoyl-5-äthoxy-uramil $C_{13}H_{13}O_5N_3 = \begin{matrix}C_2H_5\cdot O\\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Benzenyluramil $\begin{matrix}HN\cdot CO\cdot C\cdot N\\ OC\cdot NH\cdot C\cdot O\end{matrix}\!>\!C\cdot C_6H_5$ in absol. Alkohol (BILTZ, *A.* **404**, 182). — Tafeln (aus Alkohol). F: 225° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, Essigester und Aceton, schwer löslich oder unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform.

5-Äthoxy-5-[carbomethoxy-amino]-barbitursäure, 5-Äthoxy-uramil-carbonsäure-(7)-methylester $C_8H_{11}O_6N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5\cdot O}{CH_3\cdot O_2C\cdot NH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Aus Uramil-carbonsäure-(7)-methylester und absol. Alkohol in Gegenwart von Chlor (BILTZ, *A.* **404**, 208). — Prismen (aus Wasser). F: 215° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig und Essigester, fast unlöslich in Äther und Chloroform.

5-Äthoxy-5-[carbäthoxy-amino]-barbitursäure, 5-Äthoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester $C_9H_{13}O_6N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5\cdot O}{C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Aus Uramil-carbonsäure-(7)-äthylester und absol. Alkohol in Gegenwart von Chlor (BILTZ, *A.* **404**, 207). — Prismen (aus Wasser). F: 198—199° (korr.; geringe Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Aceton und Essigester, leicht in Eisessig und Essigsäureanhydrid, schwer in Chloroform und Toluol, unlöslich in Äther. — Liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) Uramil-carbonsäure-(7)-äthylester, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) Uramil. Gibt bei der Einw. von alkoh. Methylamin-Lösung in der Kälte das Methylaminsalz $CH_5N + C_9H_{13}O_6N_3$, in der Wärme dagegen eine in Tafeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 185°. — $NH_4C_9H_{12}O_6N_3$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt unscharf bei 152—155°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Methylaminsalz $CH_5N + C_9H_{13}O_6N_3$. Krystallpulver. F: 155° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Chloroform, Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol und Äther.

5-Äthoxy-5-ureido-barbitursäure, 5-Äthoxy-pseudoharnsäure $C_7H_{10}O_5N_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5\cdot O}{H_2N\cdot CO\cdot NH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Beim Kochen von 5-Oxy-pseudoharnsäure mit absol. Alkohol (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 11, 33). Aus 5-Chlor-pseudoharnsäure und heißem Alkohol (B., H., *A.* **413**, 28). — Prismen (aus Wasser). F: 227—228° (korr.; Zers.). 100 g siedendes Wasser lösen ca. 5 g; fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

5-Äthoxy-5-[ω-methyl-ureido]-barbitursäure, 9-Methyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure $C_8H_{12}O_5N_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5\cdot O}{CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Aus 9-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure und wasserfreiem Alkohol (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 88, 93). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig-Jodwasserstoff 9-Methyl-pseudoharnsäure. Lagert sich beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in 9-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-4.5-dihydro-harnsäure um.

5-Chlor-5-ureido-barbitursäure, 5-Chlor-pseudoharnsäure $C_5H_5O_4N_4Cl = \genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{H_2N\cdot CO\cdot NH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Pseudoharnsäure und Eisessig unter Kühlung (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 10, 25). Aus Harnsäure beim Behandeln mit Chlor in Eisessig unter Zusatz von 1 Mol Wasser bei ca. 10° (B., H.). — Nadeln mit 1 Mol Eisessig. Sintert von 90° ab und schmilzt bei ca. 125° (korr.) unter Zersetzung. — Liefert bei der Einw. von Eisessig-Jodwasserstoff, konz. Kaliumjodid-Lösung oder salzsaurer Zinnchlorür-Lösung Pseudoharnsäure. Gibt beim Behandeln mit kaltem Wasser 5-Oxy-pseudoharnsäure, mit heißem Methanol 5-Methoxy-pseudoharnsäure.

5-Chlor-5-[ω-methyl-ureido]-barbitursäure, 9-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure $C_6H_7O_4N_4Cl = \genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Aus 9-Methyl-harnsäure beim Behandeln mit Chlor in Eisessig unter Zusatz von 1 Mol Wasser unterhalb 10° (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 87, 89, 90, 98). — Blättchen mit $^1/_2$ Mol Eisessig. F: 208—210° (korr.; Zers.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 9-Methyl-pseudoharnsäure. Beim Behandeln mit Wasser bildet sich 9-Methyl-4.5-dioxy-4.5-dihydro-harnsäure. Liefert bei der Einw. von Methanol 9-Methyl-5-methoxy-pseudoharnsäure.

5-Amino-5-ureido-barbitursäure, 5-Amino-pseudoharnsäure $C_5H_7O_4N_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N}{H_2N\cdot CO\cdot NH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 5-Oxy-pseudoharnsäure in Alkohol; man zerlegt es mit verd. Essigsäure (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 11, 35). — Tafeln mit 1 H_2O. F: 145—147° (korr.; Zers.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser, mit siedender Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) oder siedender salzsaurer Zinnchlorür-Lösung Uramil (B., H., *A.* **413**, 36, 53). Gibt bei der Einw. von 5%igem wäßrigem Ammoniak 4-Oxy-5-amino-4.5-dihydro-harnsäure. — $NH_4C_5H_6O_4N_5 + H_2O$ (?). Rhombenförmige Krystalle. Zersetzt sich bei 90° bis 95° unter Rotfärbung. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_5H_7O_4N_5 + HCl + H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Spaltet an der Luft oder bei Einw. von Wasser Chlorwasserstoff ab.

5-Methylamino-5-ureido-barbitursäure, 5-Methylamino-pseudoharnsäure $C_6H_9O_4N_5 = \frac{CH_3\cdot NH}{H_2N\cdot CO\cdot NH}>C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Beim Behandeln von 5-Oxy-pseudoharnsäure mit wäßr. Methylamin-Lösung unter Kühlung (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 13, 42, 46). — Tafeln. F: 191—192° (korr.; Zers.). — Liefert bei der Einw. von Natriumamalgam und Wasser oder siedender salzsaurer Zinnchlorür-Lösung 7-Methyl-uramil (B., H., *A.* **413**, 46, 53). — Methylaminsalz $CH_5N + C_6H_9O_4N_5$. *B.* Aus 5-Oxy-pseudoharnsäure in absol. Alkohol und 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung. Krystalle. F: ca. 110—115° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

5-Dimethylamino-5-ureido-barbitursäure, 5-Dimethylamino-pseudoharnsäure $C_7H_{11}O_4N_5 = \frac{(CH_3)_2N}{H_2N\cdot CO\cdot NH}>C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Aus 5-Oxy-pseudoharnsäure und Dimethylamin in Wasser unter Kühlung (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 13, 51). — Nadeln. F: 191° bis 192° (korr.; Zers.). — Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure 7.7-Dimethyl-uramil, mit Natriumamalgam und Wasser Pseudoharnsäure.

5-Äthylamino-5-ureido-barbitursäure, 5-Äthylamino-pseudoharnsäure $C_7H_{11}O_4N_5 = \frac{C_2H_5\cdot NH}{H_2N\cdot CO\cdot NH}>C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Beim Behandeln von 5-Oxy-pseudoharnsäure mit wäßr. Äthylamin-Lösung (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 13, 47, 49). — Tafeln. F: 170—171° (korr.; Zers.). — Gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser oder siedender salzsaurer Zinnchlorür-Lösung 7-Äthyl-uramil (B., H., *A.* **413**, 47, 53). — Äthylaminsalz $C_2H_7N + C_7H_{11}O_4N_5$. *B.* Aus 5-Oxy-pseudoharnsäure in absol. Alkohol und 33%iger wäßriger Äthylamin-Lösung (B., H.). Tafeln. Zersetzt sich bei ca. 140—145°. Sehr leicht löslich in Wasser.

5-Diäthylamino-5-ureido-barbitursäure, 5-Diäthylamino-pseudoharnsäure $C_9H_{15}O_4N_5 = \frac{(C_2H_5)_2N}{H_2N\cdot CO\cdot NH}>C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Aus 5-Oxy-pseudoharnsäure und Diäthylamin in wäßr. Lösung unter Kühlung (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 13, 52). — Krystalle. F: 163° bis 165° (korr.; Zers.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser Pseudoharnsäure.

5-Anilino-5-ureido-barbitursäure, 5-Anilino-pseudoharnsäure $C_{11}H_{11}O_4N_5 = \frac{C_6H_5\cdot NH}{H_2N\cdot CO\cdot NH}>C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Aus 5-Oxy-pseudoharnsäure und Anilin in Wasser (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 13, 50). — Blättchen. F: 194—196° (korr.; Zers.). — Spaltet bei Einw. von heißem Wasser Anilin ab.

2.4.6-Trioxo-5-oximino-hexahydropyrimidin, Alloxan-oxim-(5), 5-Isonitroso-barbitursäure, Violursäure $C_4H_3O_4N_3 = HO\cdot N:C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 506)*. Magnetische Susceptibilität von Violursäure und ihren Alkalisalzen: LIFSCHITZ, ROSENBOHM, *Z. El. Ch.* **21**, 501. — Violursäure in wäßr. Suspension gibt bei kurzem Einleiten von Chlor 5.5-Dichlor-barbitursäure (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49**, 639). Spaltet bei der Einw. von Hypobromit 1 Atom Stickstoff ab (VON CORDIER, *M.* **35**, 10). — $KC_4H_2O_4N_3 + H_2O$. Violett (L., R.). — Verbindung mit Harnstoff $CH_4ON_2 + C_4H_3O_4N_3$. *B.* Aus Violursäure und Harnstoff bei kurzem Kochen in wäßr. Lösung (B., H.). Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 203—204° (korr.) unter Rotfärbung. Wird durch siedende verdünnte Salzsäure nicht verändert. Gibt beim Erwärmen mit Kaliumcarbonat-Lösung violursaures Kalium.

4.6-Dioxo-2-imino-5-oximino-hexahydropyrimidin, N.N'-Isonitrosomalonyl-guanidin, Alloxan-imid-(2)-oxim-(5) (5-Nitroso-2-amino-4.6-dioxy-pyrimidin) $C_4H_4O_3N_4 = HO\cdot N:C<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>C:NH$ bezw. desmotrope Formen *(S. 509)*. — Salze: LIFSCHITZ, *B.* **47**, 1073. — $Na_2C_4H_2O_3N_4$. Blauviolett. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit karmoisinroter Farbe. — $NaC_4H_3O_3N_4 + NaCl$. Rotviolett, mikrokrystallinisch. — $KC_4H_3O_3N_4 + H_2O$. Blau, mikrokrystallinisch. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $K_2C_4H_2O_3N_4$. Karmoisinrot.

2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-hexahydropyrimidin, Alloxan-imid-(4)-oxim-(5) (5-Nitroso-6-amino-2.4-dioxy-pyrimidin) $C_4H_4O_3N_4 = HO\cdot N:C<\frac{C(:NH)\cdot NH}{CO \text{———} NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 509)*. *B.* Beim Behandeln von [Isonitrosocyanacetyl]-harnstoff mit 30%iger Natronlauge (MERCK, D. R. P. 227390; *C.* **1910** II, 1422; *Frdl.* **10**, 1177). — Wurde von LIFSCHITZ, KRITZMANN, *B.* **50**, 1736 in einer gelborangen, einer roten und einer blauvioletten Form erhalten; die erste entsteht beim Behandeln der Säuresalze mit Wasser

oder der Alkalisalze mit konz. Mineralsäuren; sie ist unlöslich in Eisessig, löslich in Mineralsäuren; die rote Form erhält man beim Aufbewahren der Säuresalze, der gelborangen oder der blauvioletten Form unter Wasser oder beim Neutralisieren einer kalt gesättigten Lösung des Natriumsalzes mit verd. Mineralsäure; sie scheidet sich aus wasserhaltigem Pyridin in violettstichig roten Krystallen ab und ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln schwer löslich; die blauviolette Form bildet sich beim Erhitzen der gelborangen oder der roten Form unter Wasser auf 100°; sie ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die drei Formen schmelzen noch nicht bei 280° (L., K.). Absorptionsspektrum in Wasser, in konz. Salzsäure und in Natronlauge: L., K. — Liefert beim Behandeln des Natriumsalzes mit konz. Ferrosulfat-Lösung ein eisenhaltiges blaues Reduktionsprodukt (L., K.). Beim Schütteln einer sodaalkalischen Lösung des Natriumsalzes mit 1 Mol Dimethylsulfat bildet sich eine gelbe Verbindung $C_6H_8O_3N_4$ (unlöslich in Wasser, Alkohol, Salzsäure, Essigsäure und Soda-Lösung, löslich in warmer Natronlauge mit gelber Farbe), aus der Mutterlauge fällt Essigsäure eine gelborangefarbene Verbindung $C_6H_8O_3N_4$ (leicht löslich in heißem Wasser, farblos löslich in Salzsäure, löslich in Natronlauge mit gelber, in Soda-Lösung mit roter Farbe) (L., K.). Zur Einw. von Äthyljodid vgl. L., K. — Salze: L., K. — $NaC_4H_3O_3N_4 + C_4H_4O_3N_4 + 2{,}5H_2O$. Rotviolette Krystalle (aus Wasser). Verliert bei 105° $1{,}5H_2O$. — $NaC_4H_3O_3N_4$. Rosa Krystalle (aus Wasser). — $KC_4H_3O_3N_4 + C_4H_4O_3N_4 + H_2O$. Rotviolett. — $KC_4H_3O_3N_4$. Hellrote Krystalle. — $Cu(C_4H_3O_3N_4)_2$ (bei 120—130°). Dunkelbraun. — $Cu(C_4H_3O_3N_4)_2 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Grün. — $AgC_4H_3O_3N_4$. Blauviolett. Unlöslich in Pyridin. — $AgC_4H_3O_3N_4 + H_2O$. Rosa. Unlöslich in Pyridin. — $Mg(C_4H_3O_3N_4)_2$ (bei 130°). Hellziegelrot. — $Mg(C_4H_3O_3N_4)_2 + 6H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_4H_3O_3N_4)_2 + H_2O$. Rote Krystalle. Löslich in heißem Wasser. — $Ba_3(C_4HO_3N_4)_2 + 5H_2O$. Blaßrosa. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $C_4H_4O_3N_4 + HCl + H_2O$. Farblos. Färbt sich an der Luft zuerst rotviolett, dann rotbraun. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $2C_4H_4O_3N_4 + H_2SO_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Farblos, krystallinisch. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Glycerin. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 140°. Wird durch Wasser, Methanol oder Alkohol sofort hydrolysiert. — Brucinsalze: $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_4H_4O_3N_4$. Existiert in einer roten und einer blauen Form. — $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_4H_4O_3N_4 + 1{,}5H_2O$. *B.* Beim Erwärmen der alkoh. Lösung des folgenden Salzes oder der roten Form des vorhergehenden Salzes (L., K.). Blau. Geht bei 130° in die blaue Form des vorhergehenden Salzes über. — $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_4H_4O_3N_4 + 2{,}5H_2O$. Gelb. Geht bei 130° in die rote Form des wasserfreien Salzes über. — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_4H_4O_3N_4$. Blau. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

6-Oxo-2.4-diimino-5-oximino-hexahydropyrimidin, Alloxan-diimid-(2.4)-oxim-(5) (5-Nitroso-2.6-diamino-4-oxy-pyrimidin) $C_4H_5O_2N_5$ = $HO\cdot N{:}C<\begin{matrix}C({:}NH)\cdot NH\\ CO\text{——}NH\end{matrix}>C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen *(S. 509).* Zur Bildung aus 4-Oxy-2.6-diamino-pyrimidin vgl. a. TRAUBE, DUDLEY, *B.* **46**, 3843; HAHN, *B.* **50**, 705.

Alloxan-imid-(4)-cyanimid-(2)-oxim-(5) $C_5H_4O_2N_6$ = $HO\cdot N{:}C<\begin{matrix}C({:}NH)\cdot NH\\ CO\text{——}NH\end{matrix}>C{:}N\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen *(S. 509).* *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf 4-Oxy-6-amino-2-cyanamino-pyrimidin (MERCK, D. R. P. 162336; *C.* **1905** II, 798; *Frdl.* **8**, 1145). — Liefert bei der Reduktion in saurer oder alkalischer Lösung 4-Oxy-5.6-diamino-2-cyanamino-pyrimidin.

2.4.6-Trioxo-5-hydrazono-hexahydropyrimidin (?), Alloxan-hydrazon-(5) (?) $C_4H_4O_3N_4$ = $H_2N\cdot N{:}C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}>CO$ (?). *B.* Beim Kochen des Hydrazinsalzes der alloxanschwefligen Säure mit Wasser (PELLIZZARI, CANTONI, *G.* **41** I, 23). Neben Alloxantin bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Alloxan in wäßr. Lösung (P., C.). — Pulver. Unlöslich in warmem Wasser. Löslich in Alkalilauge. Reduziert FEHLINGsche Lösung sowie ammoniakalische Silbernitrat-Lösung.

2.4.6-Trioxo-5-phenylhydrazono-hexahydropyrimidin, Alloxan-phenylhydrazon-(5) (5-Benzolazo-barbitursäure) $C_{10}H_8O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 509).* *B.* Aus Alloxan und Phenylhydrazin in wäßriger, mit Schwefeldioxyd gesättigter Lösung (PELLIZZARI, CANTONI, *G.* **41** I, 21).

2. Derivate des Alloxans, die durch Veränderung der NH-Gruppen bezw. dieser und der Oxogruppen entstanden sind.

1-Methyl-2.4.5.6-tetraoxo-hexahydropyrimidin, Methylalloxan $C_5H_4O_4N_2$ = $OC<\begin{matrix}CO\text{——}NH\\ CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$ *(S. 510).* *B.* Zur Bildung aus Theobromin durch Einw. von verd. Salzsäure und Kaliumchlorat vgl. BILTZ, *B.* **45**, 3674. — Das Hydrat wird im Hochvakuum

bei 160° wasserfrei (B., *B.* **45**, 3663). Wasserfreies Methylalloxan: Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Rhombisch (Hintze, Riedel, *B.* **45**, 3666). F: 154—156° (korr.) (B.). Im Vakuum unzersetzt flüchtig (B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Essigester, schwer oder unlöslich in Chloroform, Benzol, Äther und Petroläther (B.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in der Kälte symm. Dimethylalloxantin (Syst. No. 4172) (B., *B.* **45**, 3675), in der Siedehitze 1-Methyl-dialursäure (S. 511) B., Damm, *B.* **46**, 3666).

1-Methyl-5-oxy-5-äthoxy-barbitursäure, Methylalloxan-äthylalkoholat $C_7H_{10}O_5N_2 = \frac{HO}{C_2H_5 \cdot O}{>}C{<}\frac{CO \text{---} NH}{CO \cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung von wasserfreiem Methylalloxan (Biltz, *B.* **45**, 3660, 3668). — Tafeln. Gibt bei ca. 125° unter Aufschäumen Alkohol ab, zersetzt sich bei ca. 150°.

Bis-[1-methyl-5-oxy-barbituryl]-sulfit, „Methylalloxansulfit" $C_{10}H_{10}O_{11}N_4S = \left[OC{<}\frac{NH \text{---} CO}{N(CH_3) \cdot CO}{>}C(OH){-}\right]_2 SO_3$. *B.* Beim Stehenlassen einer mit Schwefeldioxyd gesättigten wäßrigen Lösung von Methylalloxan im Vakuumexsiccator (Biltz, *B.* **45**, 3671). — Prismen mit 4 H_2O. Färbt sich von 110° ab gelb und zersetzt sich bei ca. 148—150°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Essigsäureanhydrid, schwerer in Essigester und Chloroform, unlöslich in Äther.

1-Methyl-5-methoxy-5-benzamino-barbitursäure, 1-Methyl-7-benzoyl-5-methoxy-uramil $C_{13}H_{13}O_5N_3 = \frac{CH_3 \cdot O}{C_6H_5 \cdot CO \cdot NH}{>}C{<}\frac{CO \text{---} NH}{CO \cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Methylbenzenyluramil $\frac{(?)CH_3 \cdot N \cdot CO \cdot C \cdot N}{OC \cdot NH \cdot C \cdot O}{>}C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4673) in Methanol (Biltz, *A.* **404**, 185). — Prismen (aus Wasser). F: 190° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Essigester, schwerer in Wasser, unlöslich in Äther.

1-Methyl-5-methoxy-5-[carbomethoxy-amino]-barbitursäure, 1-Methyl-5-methoxy-uramil-carbonsäure-(7)-methylester $C_8H_{11}O_6N_3 = \frac{CH_3 \cdot O}{CH_3 \cdot O_2C \cdot NH}{>}C{<}\frac{CO \text{---} NH}{CO \cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1-Methyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylester und Methanol (Biltz, *A.* **404**, 215). — Krystalle (aus Wasser). F: 212° (korr.).

1-Methyl-5-methoxy-5-[carbäthoxy-amino]-barbitursäure, 1-Methyl-5-methoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester $C_9H_{13}O_6N_3 = \frac{CH_3 \cdot O}{C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH}{>}C{<}\frac{CO \text{---} NH}{CO \cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Biltz, *A.* **404**, 214). — Vierseitige Prismen (aus Methanol). F: 130°. — Liefert beim Eindunsten mit alkoh. Ammoniak Methoxy-[carbäthoxy-amino]-malonsäure-methylamid-ureid; analog verläuft die Reaktion mit alkoh. Methylamin-Lösung.

1-Methyl-5-methoxy-5-ureido-barbitursäure, 1-Methyl-5-methoxy-pseudoharnsäure $C_7H_{10}O_5N_4 = \frac{CH_3 \cdot O}{H_2N \cdot CO \cdot NH}{>}C{<}\frac{CO \text{---} NH}{CO \cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Aus 1-Methyl-4.5-dimethoxy-4.5-dihydro-harnsäure $\frac{CH_3 \cdot N \cdot CO \cdot C(O \cdot CH_3) \cdot NH}{OC \cdot NH \cdot C(O \cdot CH_3) \cdot NH}{>}CO$ (Syst. No. 4172) beim Verreiben mit etwas konz. Salzsäure oder beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (Biltz, Strufe, *A.* **413**, 129). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1-Methyl-harnsäure und Methanol oder in ein Gemisch aus 1-Methyl-pseudoharnsäure und Methanol (B., St., *A.* **413**, 130). Aus 1-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure und Methanol bei Gegenwart von wenig Eisessig (B., St., *A.* **413**, 133). — Rechteckige Blättchen (aus Wasser oder Methanol). F: 192° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in Chloroform, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) bei 60° 1-Methyl-pseudoharnsäure. Gibt beim Lösen in verd. Natronlauge und Ansäuern der Lösung mit konz. Salzsäure 3(?)-Methyl-4-oxy-5-methoxy-4.5-dihydro-harnsäure.

1-Methyl-5-methoxy-5-[α-methyl-ureido]-barbitursäure, 1.7-Dimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure $C_8H_{12}O_5N_4 = \frac{CH_3 \cdot O}{H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3)}{>}C{<}\frac{CO \text{---} NH}{CO \cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Aus 1.7-Dimethyl-5-chlor-pseudoharnsäure und Methanol bei Gegenwart von etwas Pyridin (Biltz, Damm, *A.* **413**, 153). — Blättchen (aus Methylalkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 173—174° (korr.) unter Zersetzung und Rotfärbung. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer in Eisessig. — Geht bei langsamem Erhitzen in 3.7-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-4.5-dihydro-harnsäure $\frac{HN \text{---} CO \text{---} C(O \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)}{OC \cdot N(CH_3) \cdot C(OH) \text{------} NH}{>}CO$ über. Dieselbe Umsetzung

erfolgt auch beim Umkrystallisieren aus Wasser oder beim Lösen in wenig konz. Salzsäure. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur 1.7-Dimethyl-pseudoharnsäure, mit konz. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad 1.7-Dimethylharnsäure.

1-Methyl-5-äthoxy-5-benzamino-barbitursäure, 1-Methyl-7-benzoyl-5-äthoxy-uramil $C_{14}H_{15}O_5N_3 = \begin{matrix}C_2H_5\cdot O\\C_6H_5\cdot CO\cdot NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO—NH\\CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Methylbenzenyluramil $\begin{matrix}(?)CH_3\cdot N\cdot CO\cdot C\cdot N\\OC\cdot NH\cdot C\cdot O\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ in absol. Alkohol (Biltz, *A.* **404**, 185). — Tafeln (aus Alkohol). F: 200° (korr.).

1 - Methyl - 5 - äthoxy - 5 - [carbomethoxy - amino] - barbitursäure, 1 - Methyl-5 - äthoxy - uramil - carbonsäure - (7) - methylester $C_9H_{13}O_6N_3 = \begin{matrix}C_2H_5\cdot O\\CH_3\cdot O_2C\cdot NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO—NH\\CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1-Methyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylester und absol. Alkohol (Biltz, *A.* **404**, 214). — Tafeln (aus Alkohol). F: 185° (korr.).

1 - Methyl-5-äthoxy-5 - [carbäthoxy-amino] - barbitursäure, 1-Methyl-5-äthoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester $C_{10}H_{15}O_6N_3 = \begin{matrix}C_2H_5\cdot O\\C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO—NH\\CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Biltz, *A.* **404**, 214). — Sechsseitige Prismen (aus Wasser). F: 146° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester und Acetanhydrid, schwerer in Chloroform, unlöslich in Äther. — Liefert beim Eindunsten mit konzentriertem, wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak Äthoxy-[carbäthoxy-amino]-malonsäure-methylamid-ureid; analog verläuft die Reaktion mit alkoh. Methylamin-Lösung.

1-Methyl-5-äthoxy-5-ureido-barbitursäure, 1 - Methyl - 5 - äthoxy -pseudoharnsäure $C_8H_{12}O_5N_4 = \begin{matrix}C_2H_5\cdot O\\H_2N\cdot CO\cdot NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO—NH\\CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 1-Methyl-4.5-diäthoxy-4.5-dihydro-harnsäure $\begin{matrix}CH_3\cdot N\cdot CO\cdot C(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\\OC\cdot NH\cdot C(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\end{matrix}>CO$ beim Verreiben mit wenig konz. Salzsäure (Biltz, Struff, *A.* **413**, 130). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1-Methylharnsäure und Alkohol oder in ein Gemisch aus 1-Methyl-pseudoharnsäure und Alkohol (B., St., *A.* **413**, 131). Aus 1-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure und Alkohol bei Gegenwart von wenig Eisessig (B., St., *A.* **413**, 134). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 216° (korr.) unter Zersetzung. — Gibt beim Lösen in verd. Natronlauge und Ansäuern der Lösung mit konz. Salzsäure 3(?)-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-4.5-dihydro-harnsäure.

1-Methyl-5-chlor-5-ureido-barbitursäure, 1-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure $C_6H_7O_4N_4Cl = \begin{matrix}Cl\\H_2N\cdot CO\cdot NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO—NH\\CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1-Methyl-harnsäure und Eisessig oder in ein Gemisch aus 1-Methyl-pseudoharnsäure und Eisessig (Biltz, Struff, *A.* **413**, 133). — Krystalle mit 1 Mol Essigsäure (B., St.). F: ca. 170° (Zers.) (B., St.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in Eisessig auf dem Wasserbad 1-Methyl-pseudoharnsäure (B., St.). Beim Eindunsten der wäßr. Lösung an der Luft entsteht wasserhaltiges Methylalloxan (B., St.; B., *A.* **423** [1921], 288). Liefert beim Erwärmen mit Methanol in Gegenwart von etwas Eisessig 1-Methyl-5-methoxy-pseudoharnsäure; analog verläuft die Reaktion mit Alkohol (B., St.).

1 - Methyl - 5 - chlor - 5 - [α - methyl - ureido]-barbitursäure, 1.7-Dimethyl-5-chlor-pseudoharnsäure $C_7H_9O_4N_4Cl = \begin{matrix}Cl\\H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO—NH\\CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1.7-Dimethyl-pseudoharnsäure und Chloroform (Biltz, Damm, *A.* **413**, 151). — Beginnt bei 80° sich rot zu färben; schmilzt bei 222—223° (korr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwerer in Aceton und Essigester, unlöslich in Äther. Nicht hygroskopisch. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur 1.7-Dimethyl-pseudoharnsäure, mit konz. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad 1.7-Dimethyl-harnsäure. Gibt bei längerer Einw. von Methanol 3.7-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-4.5-dihydro-harnsäure; bei Gegenwart von Pyridin entsteht 1.7-Dimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure.

1 - Methyl - alloxan - oxim - (5), 1 - Methyl-5-isonitroso-barbitursäure, 1-Methyl-violursäure $C_5H_5O_4N_3 = HO\cdot N:C<\begin{matrix}CO—NH\\CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 511)*. F: 202—203° (korr.; Zers.) (Biltz, Hamburger, *B.* **49**, 644). Leicht löslich in Methanol und Eisessig, schwerer in Alkohol, Essigester und Chloroform, sehr schwer in Benzol, Äther

und Ligroin. — Gibt beim Einleiten von Chlor in die warme wäßrige Lösung 1-Methyl-5.5-dichlor-barbitursäure; beim Behandeln mit Brom entsteht 1-Methyl-5.5-dibrom-barbitursäure. — $KC_5H_4O_4N_3 + 2H_2O$. Dunkelviolette Nadeln. Verliert beim Erhitzen das Krystallwasser unter Blaufärbung. — Verbindung mit Harnstoff $CH_4ON_2 + C_5H_5O_4N_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1-Methyl-violursäure mit Harnstoff und Wasser (B., H., *B.* **49**, 645). Nadeln oder rechteckige Tafeln (aus Alkohol). F: 190° (korr.; Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Aceton und Essigester, fast unlöslich in Chloroform, Benzol, Äther und Ligroin. Bei der Einw. von Brom in wäßr. Lösung entsteht 1-Methyl-5.5-dibrom-barbitursäure. Wird beim Behandeln mit konz. Kaliumcarbonat-Lösung oder beim Kochen mit konz. Salzsäure in die Komponenten gespalten.

1-Methyl-alloxan-imid-(6)-oxim-(5) $C_5H_6O_3N_4$ = HO N:C$<\begin{matrix}CO\text{———}NH\\C(:NH)\cdot N(CH_3)\end{matrix}>$CO bezw. desmotrope Formen (*S. 511*). *B.* Beim Erwärmen der Lösung von N-Methyl-N'-[isonitroso-cyan-acetyl]-harnstoff in 30%iger Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure (MERCK, D. R. P. 227390; *C.* **1910** II, 1422; *Frdl.* **10**, 1177). — Rote Krystalle.

1.3-Dimethyl-2.4.5.6-tetraoxo-hexahydropyrimidin, Dimethylalloxan $C_6H_6O_4N_2$ = OC$<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\\CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>$CO (*S. 511*). *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 1.3-Dimethyl-uramil in Methanol (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 165). Bei längerem Einleiten von Chlor in eine wäßr. Suspension von 1.3-Dimethyl-xanthin (Theophyllin) in Gegenwart von Wasser (B., ST., *A.* **404**, 134). — Das Dihydrat verliert beim Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator 1 H_2O (B., *B.* **45**, 3659). Das Monohydrat wird beim Erhitzen im Vakuum einer Wasserstrahl-Pumpe auf ca. 200—220° wasserfrei (B., *B.* **45**, 3659, 3663). Wasserfreies Dimethylalloxan: Gelbe Säulen (aus Benzylcyanid + etwas Chlorwasserstoff). Rhombisch (HINTZE, RIEDEL, *B.* **45**, 3666). Schmilzt fast unzersetzt bei 270—272° (korr.) (B., *B.* **45**, 3664). Sublimiert unter gewöhnlichem Druck unzersetzt in gelben Blättchen (B., *B.* **45**, 3659). Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Wasser, leicht in Benzol und Chloroform, sonst fast unlöslich (B., *B.* **45**, 3664). — Dimethylalloxan liefert beim Kochen mit 2n-Salzsäure Amalinsäure (Tetramethylalloxantin) und Dimethylparabansäure (B., ST., *A.* **404**, 146). Beim Stehenlassen der Lösung eines Gemisches von Dimethylalloxan und Harnstoff in Wasser oder Eisessig erhält man 1.3-Dimethyl-4.5-dioxy-4.5-dihydro-harnsäure (B., ST., *A.* **404**, 134). Gibt mit N.N'-Dimethylharnstoff in salzsaurer Lösung oder unter Ausschluß von Wasser in Alkohol, Eisessig oder Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur Allokaffein $\begin{matrix}CH_3\cdot N\cdot CO\\ OC\text{—}O\end{matrix}>C<\begin{matrix}N(CH_3)\cdot CO\\ CO\text{——}N\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 4673) und Methylamin; in ungenügend angesäuerter oder neutraler wäßriger Lösung entsteht außerdem ein tiefrotes Produkt (methyliertes Murexid?) (B., *B.* **43**, 1602, 1604; **45**, 3672).

1.3-Dimethyl-5-oxy-5-methoxy-barbitursäure, Dimethylalloxan-methylalkoholat $C_7H_{10}O_5N_2$ = $\begin{matrix}HO\\CH_3\cdot O\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\\CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>$CO. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-methylalkoholische Lösung von wasserfreiem Dimethylalloxan (BILTZ, *B.* **45**, 3660, 3668). — Sechsseitige Tafeln. Schmilzt bei ca. 90°; gibt bei weiterem Erhitzen Methanol ab, färbt sich gelb, wird wieder fest und zersetzt sich dann bei ca. 230°.

1.3-Dimethyl-5-oxy-5-äthoxy-barbitursäure, Dimethylalloxan-äthylalkoholat $C_8H_{12}O_5N_2$ = $\begin{matrix}HO\\C_2H_5\cdot O\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\\CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>$CO. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BILTZ, *B.* **45**, 3668). — Vierseitige Prismen. Schmilzt bei 95° und zersetzt sich bei ca. 230°.

1.3-Dimethyl-5-oxy-5-p-tolyloxy-barbitursäure $C_{13}H_{14}O_5N_2$ = $\begin{matrix}HO\\CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\\CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>$CO. Vgl. hierzu 1.3-Dimethyl-5-oxy-5-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-barbitursäure (S. 526).

1.3-Dimethyl-5-oxy-5-benzyloxy-barbitursäure, Dimethylalloxan-benzylalkoholat $C_{13}H_{14}O_5N_2$ = $\begin{matrix}HO\\C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\\CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>$CO. *B.* Beim Kochen von wasserfreiem Dimethylalloxan mit Benzylalkohol (BILTZ, *B.* **45**, 3668). — Krystalle. F: 185—188°. Zersetzt sich bei 240—250° unter Rotfärbung. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Benzylalkohol und Dimethylalloxan.

Bis-[1.3-dimethyl-5-oxy-barbituryl]-sulfit, „Dimethylalloxansulfit" $C_{12}H_{14}O_{11}N_4S$ = $\left[OC<\begin{matrix}N(CH_3)\cdot CO\\N(CH_3)\cdot CO\end{matrix}>C(OH)\text{—}\right]_2SO_3$. *B.* Beim Stehenlassen einer mit Schwefeldioxyd gesättigten wäßr. Lösung von Dimethylalloxan im Vakuumexsiccator (BILTZ, *B.*

45, 3671). — Prismen mit $4H_2O$. Hygroskopisch. Zersetzt sich gegen 75° unter Schwefeldioxyd-Abspaltung; der Rückstand wird wieder fest, färbt sich gegen 180° rot und schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 270—272°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton und Essigester, schwer in Benzol, Chloroform und Eisessig, kaum löslich in Äther. — Wird bei längerem Aufbewahren im Vakuumexsiccator gelblich unter Schwefeldioxyd-Abspaltung.

1.3-Dimethyl-5-methoxy-5-acetamino-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-7-acetyl-5-methoxy-uramil $C_9H_{13}O_5N_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot O\\ CH_3\cdot CO\cdot NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\\ CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1.3-Dimethyl-7-acetyl-xanthin und Methanol oder 1.3-Dimethyl-7-acetyl-uramil und Methanol (Biltz, Strufe, *A.* **404**, 173, 175). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 251° (korr.) unter Braunfärbung.

1.3-Dimethyl-5-methoxy-5-benzamino-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-7-benzoyl-5-methoxy-uramil $C_{14}H_{15}O_5N_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot O\\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\\ CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1.3-Dimethyl-7-benzoyl-xanthin und Methanol oder Dimethylbenzenyluramil $\begin{matrix}CH_3\cdot N—CO—C\cdot N\\ OC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot O\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ und Methanol (Biltz, Strufe, *A.* **404**, 177, 178). — Vierseitige Prismen (aus Alkohol). F: 162° (korr.).

1.3-Dimethyl-5-methoxy-5-[carbomethoxy-amino]-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-5-methoxy-uramil-carbonsäure-(7)-methylester $C_9H_{13}O_6N_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot O\\ CH_3\cdot O_2C\cdot NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\\ CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1.3-Dimethyl-xanthin, Methanol und Chloroform (Biltz, Strufe, *A.* **404**, 147). Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylester und Methanol oder 1.3-Dimethyl-7-acetyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylester und Methanol (B., St., *A.* **404**, 154, 155). — Tafeln (aus Wasser). F: 167° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Essigester, schwerer in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. — Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und etwas Phosphoniumjodid auf 80° entsteht 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylester.

1.3-Dimethyl-5-methoxy-5-[carbäthoxy-amino]-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-5-methoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester $C_{10}H_{15}O_6N_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot O\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\\ CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester und Methanol (Biltz, Strufe, *A.* **404**, 151). — Nadeln (aus Wasser). F: 138° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak 3-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α-methyl-ureid] $\begin{matrix}H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C(O\cdot CH_3)\cdot NH\\ OC———N(CH_3)\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 3703).

1.3-Dimethyl-5-methoxy-5-ureido-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure $C_8H_{12}O_5N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot O\\ H_2N\cdot CO\cdot NH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\\ CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-4.5-dimethoxy-4.5-dihydro-harnsäure bei der Einw. von verd. Salzsäure in der Wärme oder von konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (Biltz, Strufe, *A.* **413**, 168, 169). Bei der Einw. von Methanol auf 1.3-Dimethyl-5-chlor-Δ^4-isoharnsäure $\begin{matrix}CH_3\cdot N—CO—CCl\cdot NH\\ OC\cdot N(CH_3)\cdot C═══N\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 4156) (B., St., *A.* **413**, 169). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1.3-Dimethyl-harnsäure und Methanol oder 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure und Methanol (B., St., *A.* **413**, 170). Beim Behandeln von 1.3-Dimethyl-5-chlor-pseudoharnsäure mit Methanol in Gegenwart von etwas Eisessig (B., St., *A.* **413**, 174). — Rhomboederförmige Krystalle (aus Wasser). F: 186° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, etwas schwerer in Wasser und Essigester, unlöslich in Äther.

1.3-Dimethyl-5-methoxy-5-[α-methyl-ureido]-barbitursäure, 1.3.7-Trimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure $C_9H_{14}O_5N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot O\\ H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\\ CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 1.3.7-Trimethyl-4.5-dimethoxy-4.5-dihydro-harnsäure und bei 0° gesättigter Salzsäure unter Eiskühlung (Biltz, Heyn, *A.* **413**, 182). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1.3.7-Trimethyl-pseudoharnsäure und Methanol (B., H., *A.* **413**, 183). — Vierseitige Prismen (aus Wasser). F: 189—191° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser und Methanol. —

Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 1.3.7-Trimethyl-pseudoharnsäure. Beim Lösen in konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser entsteht Apokaffein $CH_3\cdot N\cdot CO$—C—$N(CH_3)\cdot CO$; OC—O—(C)—CO——NH (Syst. No. 4673).

1.3-Dimethyl-5-äthoxy-5-acetamino-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-7-acetyl-5-äthoxy-uramil $C_{10}H_{15}O_5N_3 = \frac{C_2H_5\cdot O}{CH_3\cdot CO\cdot NH}>C<\frac{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1.3-Dimethyl-7-acetyl-xanthin und Alkohol oder 1.3-Dimethyl-7-acetyl-uramil und Alkohol (Biltz, Strufe, *A.* **404**, 172, 175). — Prismen (aus Alkohol). F: 215° (korr.). Leicht löslich in Essigester, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, Wasser und Benzol, sehr schwer in Äther und Petroläther. — Beständig gegen konz. Salpetersäure. — Liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) 1.3-Dimethyluramil.

1.3-Dimethyl-5-äthoxy-5-benzamino-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-7-benzoyl-5-äthoxy-uramil $C_{15}H_{17}O_5N_3 = \frac{C_2H_5\cdot O}{C_6H_5\cdot CO\cdot NH}>C<\frac{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1.3-Dimethyl-7-benzoyl-xanthin und Alkohol oder Dimethylbenzenyluramil $CH_3\cdot N$—CO—$C\cdot N$; $OC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot O$; $>C\cdot C_6H_5$ und Alkohol (Biltz, Strufe, *A.* **404**, 177, 178). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (korr.). Sehr leicht löslich in Essigester, Aceton, Benzol und Eisessig, leicht in Alkohol, schwerer in Wasser, fast unlöslich in Äther.

1.3-Dimethyl-5-äthoxy-5-[carbomethoxy-amino]-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-uramil-carbonsäure-(7)-methylester $C_{10}H_{15}O_6N_3 = \frac{C_2H_5\cdot O}{CH_3\cdot O_2C\cdot NH}>C<\frac{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylester und Alkohol (Biltz, Strufe, *A.* **404**, 154). — Nadeln (aus Wasser). F: 150° (korr.).

1.3-Dimethyl-5-äthoxy-5-[carbäthoxy-amino]-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester $C_{11}H_{17}O_6N_3 = \frac{C_2H_5\cdot O}{C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH}>C<\frac{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1.3-Dimethyl-xanthin, Alkohol und Chloroform (Biltz, Strufe, *A.* **404**, 144). Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester und Alkohol (B., St., *A.* **404**, 151). — Tafeln (aus Wasser). F: 110° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, Chloroform, Essigester, Benzol und Aceton, schwer in Äther. — Ist gegen konz. Salpetersäure beständig. Beim Kochen mit Chromschwefelsäure entsteht Dimethylparabansäure. Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und etwas Phosphoniumjodid auf 80° 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und etwas Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad entsteht 1.3-Dimethyl-uramil. Wird beim Kochen mit Acetanhydrid oder beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure kaum angegriffen. Gibt beim Kochen mit 2n-Salzsäure Amalinsäure (Tetramethylalloxantin) und Dimethylparabansäure. Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak 3-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α-methyl-ureid] $H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C(O\cdot C_2H_5)\cdot NH$; OC——$N(CH_3)$; $>CO$ (Syst. No. 3703); bei gelindem Erwärmen mit 33%iger alkoh. Methylamin-Lösung entsteht 3-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α.ω-dimethyl-ureid] $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C(O\cdot C_2H_5)\cdot NH$; OC——$N(CH_3)$; $>CO$, beim Eindampfen mit 33%iger alkoholischer Äthylamin-Lösung 3-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α-methyl-ω-äthyl-ureid]; erhitzt man 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester mit 33%iger alkoholischer Methylamin-Lösung im Rohr auf 100°, so erhält man 3-Methyl-5-methylamino-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α.ω-dimethyl-ureid] (Syst. No. 3778); in analoger Weise erhält man mit Äthylamin 3-Methyl-5-äthylamino-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α-methyl-ω-äthyl-ureid].

1.3-Dimethyl-5-äthoxy-5-ureido-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure $C_9H_{14}O_5N_4 = \frac{C_2H_5\cdot O}{H_2N\cdot CO\cdot NH}>C<\frac{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-4.5-diäthoxy-4.5-dihydro-harnsäure und heißer verdünnter Salzsäure (Biltz, Strufe, *A.* **413**, 170). Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1.3-Dimethyl-harnsäure und Alkohol oder 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure und Alkohol (B., St., *A.* **413**, 171). Beim Behandeln von 1.3-Dimethyl-5-chlor-pseudoharnsäure mit Alkohol (B., St., *A.* **413**, 175). — Nadeln

(aus Wasser). F: 180° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Wasser und Essigester, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 1.3-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4.5-dihydro-harnsäure und wenig 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure. Bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad entsteht 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure. Gibt beim Lösen in verd. Natronlauge und Ansäuern der Lösung mit konz. Salzsäure 1.3-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4.5-dihydroharnsäure.

1.3-Dimethyl-5-äthoxy-5-[α.ω-dimethyl-ureido]-barbitursäure, 1.3.7.9-Tetramethyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure $C_{11}H_{18}O_5N_4$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O \\ CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3) \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO\cdot N(CH_3) \\ CO\cdot N(CH_3) \end{matrix} > CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure und Alkohol bei 0° oder bei —15° in Gegenwart von wenig Pyridin (Biltz, Strufe, *A.* **413**, 202, 205). — Rechteckige Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 215° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwerer in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester. — Liefert bei der Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure. Gibt beim Behandeln mit Jodwasserstoff in Eisessig oder beim Kochen mit verd. Salzsäure Allokaffein (Syst. No. 4673).

1.3-Dimethyl-5-propyloxy-5-ureido-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-5-propyloxy-pseudoharnsäure $C_{10}H_{16}O_5N_4$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot CH_2\cdot O \\ H_2N\cdot CO\cdot NH \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO\cdot N(CH_3) \\ CO\cdot N(CH_3) \end{matrix} > CO$. *B.* Bei der Einw. von Propylalkohol auf 1.3-Dimethyl-5-chlor-Δ^4-isoharnsäure $\begin{matrix} CH_3\cdot N - CO - CCl\cdot NH \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot C = N \end{matrix} > CO$ (Biltz, Strufe, *A.* **413**, 171). — Blättchen (aus Wasser). F: 177° (korr.; Zers.).

1.3-Dimethyl-5-chlor-5-ureido-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-5-chlor-pseudoharnsäure $C_7H_9O_4N_4Cl$ = $\begin{matrix} Cl \\ H_2N\cdot CO\cdot NH \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO\cdot N(CH_3) \\ CO\cdot N(CH_3) \end{matrix} > CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 1.3-Dimethyl-harnsäure in Eisessig oder 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure in Eisessig (Biltz, Strufe, *A.* **413**, 173, 174). — Rhomboeder. Schmilzt bei 140° (korr.) unter Aufschäumen. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff in Eisessig auf dem Wasserbad 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure. Beim Eindunsten der wäßr. Lösung im Vakuum-Exsiccator entsteht 1.3-Dimethyl-4.5-dioxy-4.5-dihydro-harnsäure. Gibt mit Alkohol 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure.

1.3-Dimethyl-2.4.6-trioxo-5-oximino-hexahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-alloxan-oxim-(5), 1.3-Dimethyl-5-isonitroso-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-violursäure $C_6H_7O_4N_3$ = $HO\cdot N:C < \begin{matrix} CO\cdot N(CH_3) \\ CO\cdot N(CH_3) \end{matrix} > CO$ *(S. 513)*. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-5-nitroso-uracil-carbonsäure-(4)-nitriloxyd (Syst. No. 3697) mit 36%iger Salzsäure auf dem Wasserbad und nachfolgenden Zersetzen der entstandenen Additionsverbindung mit Ammoniumchlorid mit heißem Wasser (Beythien, *A.* **389**, 224). In quantitativer Ausbeute aus Dimethylalloxan-monohydrat oder -dihydrat und salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (Biltz, Hamburger, *B.* **49**, 649). — Absorptionsspektren der Dimethylviolursäure und ihrer Salze: Hantzsch, Robison, *B.* **43**, 63. Über Pantochromie und Chromotropie der Salze vgl. Hantzsch, Rob., *B.* **43**, 45. — Gibt bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 1.3-Dimethyl-5-nitro-barbitursäure (Bey.). Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung bei 50° erhält man 1.3-Dimethyl-5.5-dichlor-barbitursäure (Bi., Ham.). Liefert beim Aufkochen mit überschüssigem Brom in Wasser 1.3-Dimethyl-5.5-dibrom-barbitursäure (Bi., Ham.). — $NH_4C_6H_6O_4N_3$. Blaßviolettrot. Beginnt bei 200° zu sublimieren; schmilzt nicht bis 300° (Bey.). — $3C_6H_7O_4N_3 + 2NH_4Cl + 3H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 152° bis 155° (Bey.). Wird durch Wasser in die Komponenten gespalten. — $LiC_6H_6O_4N_3$. Das rote und das gelbe Salz lösen sich in Pyridin rot, in Phenol orange, in Phenol bei Zusatz von etwas Lithiumhydroxyd gelb (Hantzsch, Rob.). — $LiC_6H_6O_4N_3 + H_2O$. Karmoisinrot (Hantzsch, Rob.). — $NaC_6H_6O_4N_3$. Existiert in einer violetten und roten Form (Hantzsch, Rob.). Das violette Salz geht an der Luft in das Monohydrat über. — $NaC_6H_6O_4N_3 + H_2O$. Rot (Hantzsch, Rob.). — $NaC_6H_6O_4N_3 + 3H_2O$. Rot. Geht bei 150° in das wasserfreie violette Salz über (Hantzsch, Rob.). — $KC_6H_6O_4N_3$. Blau. Gibt beim Aufbewahren an der Luft das Halbhydrat (Hantzsch, Rob.). — $KC_6H_6O_4N_3 + {}^1/_2H_2O$. Violett (Hantzsch, Rob.). — $RbC_6H_6O_4N_3$. Blau (Hantzsch, Rob.). Gibt bei der Einw. von Wasser das Halbhydrat. — $RbC_6H_6O_4N_3 + {}^1/_2H_2O$. Ist in Wirklichkeit das im *Hptw.*, *S. 513*, als wasserfrei beschriebene Salz (Hantzsch, Rob.). Blauviolett. Geht beim Kochen mit Methanol in das wasserfreie Salz über. — $CsC_6H_6O_4N_3$. Indigoblaue Nadeln (aus Alkohol) (Hantzsch,

Rob.). — Verbindungen mit Phenol: $C_6H_7O_4N_3 + C_6H_6O$. Gelb (Hantzsch, Rob.). — $LiC_6H_6O_4N_3 + C_6H_6O$. Gelb (Hantzsch, Rob.). Geht an feuchter Luft in das rote Hydrat $LiC_6H_6O_4N_3 + H_2O$ über. — $NaC_6H_6O_4N_3 + C_6H_6O$. Dunkelgelb (Hantzsch, Rob.). Spaltet beim Erhitzen in Gegenwart von Methanol auf 100° Phenol ab und gibt das rote Salz $NaC_6H_6O_4N_3$. — $KC_6H_6O_4N_3 + C_6H_6O$. Rosa (Hantzsch, Rob.). Ist an der Luft beständig. — $RbC_6H_6O_4N_3 + C_6H_6O$. Rosa (Hantzsch, Rob.). — $CsC_6H_6O_4N_3 + C_6H_6O$. Rosa (Hantzsch, Rob.). — Verbindung mit Harnstoff $C_6H_7O_4N_3 + CH_4ON_2$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-violursäure und Harnstoff in siedendem Wasser (Bi., Ham.). Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (korr.; Zers.). Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Dimethylviolursäure. Bei der Einw. von 50%iger Kaliumcarbonat-Lösung entsteht das Kaliumsalz der Dimethylviolursäure. — Methylaminsalz $CH_5N + C_6H_7O_4N_3$. Rosa (Hantzsch, Rob.). Leicht löslich in Chloroform mit roter Farbe. Wird an der Luft gelb unter Bildung eines sauren Salzes. — Dimethylaminsalz $C_2H_7N + C_6H_7O_4N_3$. Violett (Hantzsch, Rob.). Löst sich in Chloroform karmoisinrot. — Saures Trimethylaminsalz $C_3H_9N + 2C_6H_7O_4N_3$. Orangegelb (Hantzsch, Rob.). — Tetramethylammoniumsalz. Blaue Krystalle (Hantzsch, Rob.). Sehr schwer löslich in Chloroform und Pyridin. — Äthylaminsalz. Rosa (Hantzsch, Rob.). Verliert an der Luft leicht Äthylamin. Die Lösung in Chloroform ist rot. — Diäthylaminsalz $C_4H_{11}N + C_6H_7O_4N_3$. Blauviolette Krystalle (Hantzsch, Rob.). Löst sich in Chloroform karmoisinrot, in Pyridin blau. — Saures Triäthylaminsalz $C_6H_{15}N + 2C_6H_7O_4N_3$. Orangegelb (Hantzsch, Rob.). — Tetraäthylammoniumsalz. Blaue Krystalle (aus Chloroform) (Hantzsch, Rob.). Wird an der Luft rasch violett. — Propylaminsalz $C_3H_9N + C_6H_7O_4N_3$. Rosa (Hantzsch, Rob.). Ist an der Luft ziemlich beständig. Löslich in Pyridin mit blauer, in Chloroform mit roter Farbe. — Dipropylaminsalz. Blauviolette Krystalle (Hantzsch, Rob.). — Saures Tripropylaminsalz $C_9H_{21}N + 2C_6H_7O_4N_3$. Orangegelb (Hantzsch, Rob.). Löst sich in Chloroform violett, in Pyridin blau. — Tetrapropylammoniumsalz. Grünlichblaue Krystalle (Hantzsch, Rob.). Löslich in Chloroform mit blauer, in Pyridin mit blaugrüner Farbe. — Benzylaminsalz. Rosa (Hantzsch, Rob.). — Piperidinsalz $C_5H_{11}N + C_6H_7O_4N_3$. Existiert in einer stabilen und labilen Form (Hantzsch, Rob.). a) Stabile Form. Indigoblaue Krystalle (aus Chloroform). b) Labile Form. Rote Krystalle (aus einer verd. Lösung in Alkohol und Äther) (meist krystallisieren beide Formen gleichzeitig). Geht an der Luft allmählich in das blaue Salz über, verliert aber dabei etwas Piperidin. — Pyridinsalz $C_5H_5N + 2C_6H_7O_4N_3$. Gelb (Hantzsch, Rob.). — Verbindung des Silbersalzes mit Pyridin $AgC_6H_6O_4N_3 + C_5H_5N$. Existiert in 2 Formen (Hantzsch, Rob.). a) Labile Form. Grüne Nadeln (aus Chloroform). Ist trocken gut haltbar; in feuchtem Zustand erfolgt bald Umwandlung in die stabile Form; löslich in Chloroform mit blauvioletter Farbe (Hantzsch, Rob.). b) Stabile Form. Blauviolette Nadeln (aus Alkohol). Beim Eindampfen der Lösung in Chloroform bleiben gewöhnlich beide Formen zurück (Hantzsch, Rob.). Beide Formen verlieren über Schwefelsäure und bei 100° nur langsam Pyridin (Hantzsch, Rob.). Magnetische Susceptibilität der labilen und stabilen Form: Lifschitz, Rosenbohm, *Z. El. Ch.* **21**, 501.

3-Methyl-1-äthyl-2.4.5.6-tetraoxo-hexahydropyrimidin, Methyläthylalloxan $C_7H_8O_4N_2 = OC\langle{}^{CO-N(CH_3)}_{CO\cdot N(C_2H_5)}\rangle CO$ *(S. 514). B.* Beim Erwärmen von symm. Dimethyl-diäthylalloxantin (Syst. No. 4172) mit Salpetersäure auf dem Wasserbad (Biltz, Max, *A.* **414**, 95). — Tafeln mit $1H_2O$, die als 3-Methyl-1-äthyl-5.5-dioxy-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin $(HO)_2C\langle{}^{CO-N(CH_3)}_{CO\cdot N(C_2H_5)}\rangle CO$ aufzufassen sind. F: ca. 82°. Spaltet im Vakuum bei 100° das Wasser ab und geht in gelbe, hygroskopische Tafeln [F: ca. 124°; sublimiert und destilliert im Vakuum] über. Die wasserhaltigen Krystalle sind leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform, löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwer löslich in Ligroin. — Rötet die Haut.

3-Methyl-1-äthyl-2.4.6-trioxo-5-oximino-hexahydropyrimidin, 3-Methyl-1-äthyl-alloxan-oxim-(5), 3-Methyl-1-äthyl-5-isonitroso-barbitursäure, 3-Methyl-1-äthyl-violursäure $C_7H_9O_4N_3 = HO\cdot N:C\langle{}^{CO-N(CH_3)}_{CO\cdot N(C_2H_5)}\rangle CO$. *B.* Aus Methyläthylalloxan und Hydroxylaminhydrochlorid in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (Biltz, Max, *A.* **414**, 97). — Tafeln (aus Alkohol), Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 95—96°. Leicht löslich in heißem Wasser, Methanol, Alkohol, Eisessig und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Die wäßr. Lösung färbt die Haut blauviolett. — $KC_7H_8O_4N_3 + 2H_2O$. Rotviolette Prismen. Gibt das Wasser oberhalb 130° ab, wobei die Farbe in Veilchenblau übergeht.

1.3-Diäthyl-2.4.6-trioxo-5-oximino-hexahydropyrimidin, 1.3-Diäthyl-alloxan-oxim-(5), 1.3-Diäthyl-5-isonitroso-barbitursäure, 1.3-Diäthyl-violursäure $C_8H_{11}O_4N_3$ $= HO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(C_2H_5)}{CO\cdot N(C_2H_5)}>CO$ *(S. 514).* — Verbindung mit Harnstoff $C_8H_{11}O_4N_3 + CH_4ON_2$. *B.* Aus 1.3-Diäthyl-violursäure und Harnstoff in siedender wäßriger Lösung (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49**, 653). Prismen (aus Alkohol). F: 152—153° (korr.; Zers.). Gibt beim Erwärmen mit Soda-Lösung diäthylviolursaures Natrium.

1.3-Diäthyl-2.6-dioxo-4-imino-5-oximino-hexahydropyrimidin, 1.3-Diäthyl-alloxan-imid-(4)-oxim-(5) $C_8H_{12}O_3N_4 = HO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)\cdot N(C_2H_5)}{CO\text{———}N(C_2H_5)}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 515).* Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* **2**, 143. — Kaliumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: L., B.

1.3-Diphenyl-2.4.6-trioxo-5-oximino-hexahydropyrimidin, 1.3-Diphenyl-alloxan-oxim-(5), 1.3-Diphenyl-5-isonitroso-barbitursäure, 1.3-Diphenyl-violursäure $C_{16}H_{11}O_4N_3 = HO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(C_6H_5)}{CO\cdot N(C_6H_5)}>CO$ *(S. 515).* *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1.3-Diphenyl-barbitursäure in verd. Natronlauge mit Natriumnitrit und sehr verd. Schwefelsäure unter Kühlung (HANTZSCH, ROBISON, *B.* **43**, 51). — Nadeln (aus verd. Methanol) (H., R.). Absorptionsspektren der Diphenylviolursäure und ihrer Salze: H., R. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7{,}7\times10^{-5}$ (LIFSCHITZ, *B.* **46**, 3242). Die neutralen Salze werden durch Alkalien in wäßr. Lösung ziemlich rasch, in alkoh. Lösung langsam zersetzt (H., R.). — $NH_4C_{16}H_{10}O_4N_3 + C_2H_6O$. Tiefviolette Nadeln. Beim Erhitzen auf 100° hinterbleibt Diphenylviolursäure (H., R.). — $LiC_{16}H_{10}O_4N_3$. Existiert in einer gelben und einer roten Form (H., R.). Rote Form: Karmoisinrot. Ziemlich leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht in Wasser (H., R.). Elektrische Leitfähigkeit in Methanol und Aceton: LIFSCHITZ, *B.* **46**, 3243; *Ph. Ch.* **87**, 569. Gelbe Form: Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Aceton, unlöslich in Chloroform (H., R.). Geht beim Behandeln mit Pyridin und Erhitzen der karmoisinroten Pyridinverbindung auf 115° in das rote Salz über (H., R.). — $LiC_{16}H_{10}O_4N_3 + C_2H_6O$. Rote Krystalle (aus Alkohol) (H., R.). — $NaC_{16}H_{10}O_4N_3$. Rotviolettes Pulver (H., R.). Leicht löslich in Methanol mit rotvioletter, in Pyridin mit blauvioletter Farbe, sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester und Aceton (H., R.). Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* **2**, 142. — $KC_{16}H_{10}O_4N_3$. Blau (H., R.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Essigester mit blauvioletter Farbe, die bei 100° rein blau wird; leicht löslich in Pyridin, Piperidin und Aceton mit blauer, ziemlich leicht in Methanol mit violetter Farbe, sehr schwer in Alkohol (H., R.). Elektrische Leitfähigkeit in Methanol und Aceton: LIFSCHITZ, *B.* **46**, 3243; *Ph. Ch.* **87**, 569; L., BECK, *Helv.* **2**, 142. Gibt beim Befeuchten mit Wasser das Trihydrat (H., R.). — $KC_{16}H_{10}O_4N_3 + 3H_2O$. Ist identisch mit dem im *Hptw.*, *S. 515* beschriebenen Salz $KC_{16}H_{10}O_4N_3 + 2^1/_2H_2O$ (H., R.). Rotviolett. — $KC_{16}H_{10}O_4N_3 + C_2H_6O$. Blauviolette Prismen (aus Alkohol) (H., R.). — $RbC_{16}H_{10}O_4N_3 + C_{16}H_{11}O_4N_3$. Grün (H., R.). — $RbC_{16}H_{10}O_4N_3$. Schwer löslich in Aceton, Chloroform und Essigester mit blauer bezw. blauvioletter Farbe (H., R.). — $RbC_{16}H_{10}O_4N_3 + 3H_2O$. Rotviolett (H., R.). — $RbC_{16}H_{10}O_4N_3 + C_2H_6O$. Indigoblaue Nadeln (aus Alkohol) (H., R.). — $CsC_{16}H_{10}O_4N_3 + C_{16}H_{11}O_4N_3$. Hellgrün (H., R.). — $CsC_{16}H_{10}O_4N_3$. Blau (H., R.). Leicht löslich in Aceton und Pyridin mit blauer Farbe, sehr leicht in Chloroform. Die sehr verd. Chloroform-Lösung ist blau, die konzentrierte blauviolett. Beim Behandeln mit Wasser entsteht ein violettes Hydrat (?). — $CsC_{16}H_{10}O_4N_3 + C_2H_6O$. Blaue, violettstichige Nadeln (aus Alkohol) (H., R.). — $AgC_{16}H_{10}O_4N_3 + C_{16}H_{11}O_4N_3 + 3H_2O$. Orangefarben (H., R.). Wird bei 130° unter geringer Zersetzung wasserfrei und dabei violett. Löslich in Chloroform; aus der Lösung wird durch Äther das fast farblose, neutrale Salz ausgefällt. — $AgC_{16}H_{10}O_4N_3$. Bildet 3 Formen (H., R.). Labiles, fast farbloses Salz: Pulver. Ist trocken haltbar. Schwer löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Die konz. Lösungen in Aceton und Chloroform sind rot, die verdünnten grünlich. Durch Einw. von Pyridin entsteht eine Verbindung des Silbersalzes mit Pyridin. Stabiles, dunkelgrünes Salz: Krystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in Aceton und Chloroform. Reagiert mit Pyridin wie das labile Salz. Violettes Salz: Pulver. Wurde nur einmal erhalten. — Magnesiumsalz. Gelbe Krystalle (aus Pyridin + Äther) (H., R.). Sehr schwer löslich in Essigester mit grünlichgelber, leicht in Pyridin mit roter Farbe. — Thalliumsalz. Das zunächst entstehende, fast farblose Salz verwandelt sich rasch in ein violettstichig dunkelgrünes, beständiges Salz. Beide Salze lösen sich in Pyridin mit blauer Farbe.

Derivate des 2-Thio-alloxans.

4.6-Dioxo-5-oximino-2-thion-hexahydropyrimidin, 2-Thio-alloxan-oxim-(5), 5-Isonitroso-2-thio-barbitursäure, 2-Thio-violursäure $C_4H_3O_3N_3S =$ $HO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CS$ bezw. desmotrope Formen *(S. 516).* *B.* Beim Erhitzen von Oximino-

malonsäurediäthylester mit Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 354). — Schmilzt nicht bis 300° (J., N.). Schwer löslich in allen neutralen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien mit gelber Farbe (J., N.). — Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 369).

1.3-Diphenyl-4.6-dioxo-5-oximino-2-thion-hexahydropyrimidin, 1.3-Diphenyl-2-thio-alloxan-oxim-(5), 1.3-Diphenyl-5-isonitroso-2-thio-barbitursäure, 1.3-Diphenyl-2-thio-violursäure $C_{16}H_{11}O_3N_3S = HO\cdot N:C<\begin{smallmatrix}CO\cdot N(C_6H_5)\\CO\cdot N(C_6H_5)\end{smallmatrix}>CS$ *(S. 516)*. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-2-thio-barbitursäure beim Versetzen der alkal. Lösung mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure oder neben wenig 1.3.1'.3'-Tetraphenyl-2.2'-dithio-purpursäure beim Behandeln mit Äthylnitrit in Chloroform (LIFSCHITZ, *B.* **47**, 1074). — Reinigung durch Erhitzen des Pyridinsalzes auf 100° (L., *B.* **47**, 1074). — Gelbes Pulver. F: 224° (Zers.) (L., *B.* **47**, 1074). Absorptionsspektrum in Methanol: L., *B.* **47**, 1072.

Die im *Hptw.*, *S. 516* beschriebene, aus dunkelroten Nadeln vom Schmelzpunkt 211° bis 212° bestehende Form der 1.3-Diphenyl-2-thio-violursäure ist in Wirklichkeit 1.3.1'.3'-Tetraphenyl-2.2'-dithio-purpursäure (L., *B.* **47**, 1070).

$LiC_{16}H_{10}O_3N_3S + 2C_3H_6O$. Weinrote Nadeln (aus Aceton). Löslich in Aceton mit roter, in Methanol mit blaugrüner Farbe (L., *B.* **47**, 1075). Absorptionsspektrum: L., *B.* **47**, 1071. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol und Aceton: L., *Ph. Ch.* **87**, 570; L., BECK, *Helv.* **2**, 143. Magnetische Susceptibilität: L., ROSENBOHM, *Z. El. Ch.* **21**, 501. — $NaC_{16}H_{10}O_3N_3S + 2C_3H_6O$. Violette Nadeln (aus Aceton) (L., *B.* **47**, 1075). — $KC_{16}H_{10}O_3N_3S + 2C_3H_6O$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Aceton). Löslich in Aceton mit grüner, in Methanol mit blaugrüner Farbe (L., *B.* **47**, 1075). Absorptionsspektrum in Aceton: L., *B.* **47**, 1071. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol und Aceton: L., *Ph. Ch.* **87**, 570; L., BECK, *Helv.* **2**, 143. Magnetische Susceptibilität: L., ROSENBOHM, *Z. El. Ch.* **21**, 501.

2. ***2.3.5.6-Tetraoxo-piperazin*** $C_4H_2O_4N_2 = HN<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CO\cdot CO\end{smallmatrix}>NH$.

1-Methyl-2.3.5.6-tetraoxo-piperazin $C_5H_4O_4N_2 = HN<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CO\cdot CO\end{smallmatrix}>N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form *(S. 517)*. *B.* Aus dem Nitrat des 4-Methyl-2.6-dioxo-piperazins (S. 297) beim Erhitzen mit absol. Salpetersäure (DUBSKY, *B.* **49**, 1040). Aus Methyloxamid (Ergw. Bd. III/IV, S. 330) beim Erhitzen mit Oxalylchlorid auf dem Wasserbad (D., BLUMER, *B.* **52**, 216). — Blättchen (aus Salpetersäure).

1.4-Dimethyl-2.3.5.6-tetraoxo-piperazin $C_6H_6O_4N_2 = CH_3\cdot N<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CO\cdot CO\end{smallmatrix}>N\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Oxalylchlorid mit N.N'-Dimethyl-oxamid (Ergw. Bd. III/IV, S. 330) oder mit Methylaminhydrochlorid in Benzol (BORNWATER, *R.* **31**, 130). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 350° (vorangehende Zersetzung).

1-Äthyl-2.3.5.6-tetraoxo-piperazin $C_6H_6O_4N_2 = HN<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CO\cdot CO\end{smallmatrix}>N\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Äthyloxamid (Ergw. Bd. III/IV, S. 352) mit Oxalylchlorid (DUBSKY, BLUMER, *B.* **52**, 216). — Blättchen (aus Salpetersäure). Beginnt bei 235° unter Zersetzung zu schmelzen.

2.3.5.6-Tetraoxo-piperazin-essigsäure-(1) $C_6H_4O_6N_2 = HN<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CO\cdot CO\end{smallmatrix}>N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Nitrat des 2.6-Dioxo-piperazin-essigsäure-(4)-amids (S. 298) beim Behandeln mit absol. Salpetersäure in der Kälte (DUBSKY, WENSINK, *B.* **49**, 1043). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig oder konz. Ameisensäure). Zersetzt sich bei ca. 230—240°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Essigester und Chloroform. — Liefert beim Kochen mit Wasser Oxalsäure, Glykokoll und Ammoniak.

2. **N.N'-Malonyl-malonamid** $C_6H_6O_4N_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\cdot CO\\CO\cdot NH\cdot CO\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Malonester mit etwas mehr als 1 Mol Malonamid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat unter Druck auf 105—107° (REMFRY, *Soc.* **99**, 615). — Krystalle mit 2(?)H_2O (aus Wasser). F: 252—253° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilaugen. — Das Natriumsalz liefert beim Behandeln mit überschüssigem Methyljodid in verd. Alkohol C.C-Dimethyl-N.N'-malonyl-malonamid. — $Na_2C_6H_4O_4N_2$. Rote Krystalle. Unlöslich in Alkohol.

3. **C.C-Dimethyl-N.N′-malonyl-malonamid** $C_8H_{10}O_4N_2$ = $(CH_3)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH\cdot CO}{CO\cdot NH\cdot CO}{>}CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylmalonsäurediäthylester mit Malonamid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (REMFRY, *Soc.* **99**, 616). Aus dem Natriumsalz des N.N′-Malonyl-malonamids beim Behandeln mit überschüssigem Methyljodid in verd. Alkohol (R.). — Nadeln (aus Wasser). F: 206—207°. — Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge C.C-Dimethyl-N.N′-methylmalonyl-malonamid (s. u.).

4. Tetraoxo-Verbindungen $C_9H_{12}O_4N_2$.

1. ***C-Propyl-N.N′-malonyl-malonamid*** $C_9H_{12}O_4N_2$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH\cdot CO}{CO\cdot NH\cdot CO}{>}CH_2$. *B.* Neben C.C-Dipropyl-N.N′-malonyl-malonamid aus dem Natriumsalz des N.N′-Malonyl-malonamids beim Behandeln mit Propyljodid in verd. Alkohol (REMFRY, *Soc.* **99**, 619). Bei der Kondensation von Propylmalonsäure-diäthylester mit Malonamid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (R.). — Prismen (aus Eisessig). F: 188—189°.

2. ***C-Methyl-C-äthyl-N.N′-malonyl-malonamid*** $C_9H_{12}O_4N_2$ = $(C_2H_5)(CH_3)C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH\cdot CO}{CO\cdot NH\cdot CO}{>}CH_2$. *B.* Aus Methyläthylmalonsäure-diäthylester beim Erhitzen mit Malonamid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (REMFRY, *Soc.* **99**, 616). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°. — Liefert beim Behandeln mit Diäthylsulfat und Natronlauge C-Methyl-C-äthyl-N.N′-äthylmalonyl-malonamid (s. u.).

3. ***C.C-Dimethyl-N.N′-methylmalonyl-malonamid*** $C_9H_{12}O_4N_2$ = $(CH_3)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH\cdot CO}{CO\cdot NH\cdot CO}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Aus C.C-Dimethyl-N.N′-malonyl-malonamid beim Behandeln mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (REMFRY, *Soc.* **99**, 617). — Nadeln (aus Benzol). F: 133°.

5. **C.C-Diäthyl-N.N′-malonyl-malonamid** $C_{10}H_{14}O_4N_2$ = $(C_2H_5)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH\cdot CO}{CO\cdot NH\cdot CO}{>}CH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des N.N′-Malonyl-malonamids beim Kochen mit Äthyljodid in verd. Alkohol (REMFRY, *Soc.* **99**, 617). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 175—176°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, unlöslich in kaltem Wasser; löslich in Alkalilaugen. — $NaC_{10}H_{13}O_4N_2 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol).

6. Tetraoxo-Verbindungen $C_{11}H_{16}O_4N_2$.

1. ***C-Methyl-C-äthyl-N.N′-äthylmalonyl-malonamid*** $C_{11}H_{16}O_4N_2$ = $(C_2H_5)(CH_3)C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH\cdot CO}{CO\cdot NH\cdot CO}{>}CH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus C-Methyl-C-äthyl-N.N′-malonyl-malonamid beim Behandeln mit Diäthylsulfat in alkal. Lösung (REMFRY, *Soc.* **99**, 618). — Nadeln (aus Xylol). F: 148—149°. Löslich in Alkalilaugen.

2. ***C.C-Diäthyl-N.N′-methylmalonyl-malonamid*** $C_{11}H_{16}O_4N_2$ = $(C_2H_5)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH\cdot CO}{CO\cdot NH\cdot CO}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Aus C.C-Diäthyl-N.N′-malonyl-malonamid beim Behandeln mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (REMFRY, *Soc.* **99**, 618). — Prismen (aus Essigsäure). F: 118—119°.

7. Tetraoxo-Verbindungen $C_{12}H_{18}O_4N_2$.

1. ***C.C-Dipropyl-N.N′-malonyl-malonamid*** $C_{12}H_{18}O_4N_2$ = $(C_2H_5\cdot CH_2)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH\cdot CO}{CO\cdot NH\cdot CO}{>}CH_2$. *B.* Neben C-Propyl-N.N′-malonyl-malonamid aus dem Natriumsalz des N.N′-Malonyl-malonamids beim Behandeln mit Propyljodid in verd. Alkohol (REMFRY, *Soc.* **99**, 618). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 209—210°.

2. ***C.C-Diäthyl-N.N′-äthylmalonyl-malonamid*** $C_{12}H_{18}O_4N_2$ = $(C_2H_5)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH\cdot CO}{CO\cdot NH\cdot CO}{>}CH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus C.C-Diäthyl-N.N′-malonyl-malonamid beim Behandeln mit Diäthylsulfat in verd. Natronlauge (REMFRY, *Soc.* **99**, 618). — Gelbliche Tafeln (aus Essigsäure). F: 88—89°.

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4N_2$.

1. Diimid der Äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure, 2.5.2'.5'-Tetraoxo-hexahydro-[pyrrolo-3'.4':3.4-pyrrol] $C_6H_4O_4N_2$ = HN<(CO·CH·CO)(CO·CH·CO)>NH. *B.* Aus Äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetraäthylester beim Kochen mit Harnstoff in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (ROEDER, *B.* **46**, 2561). Aus Äthantetracarbonsäure-dihydrazid (s. u.) beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 282, 378). — Blättchen (aus Wasser). Wird gegen 220—225° hellbraun, bei 265—270° schwarz; ist bei 280° noch nicht geschmolzen (C.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (C.). — $Ag_2C_6H_2O_4N_2 + 2H_2O$. Niederschlag. Löst sich beim Erwärmen in überschüssigem Ammoniak (C.).

1.1'-Diamino-2.5.2'.5'-tetraoxo-hexahydro-[pyrrolo-3'.4':3.4-pyrrol], „Äthantetracarbonsäuredihydrazid" $C_6H_6O_4N_4$ = H_2N·N<(CO·CH·CO)(CO·CH·CO)>N·NH_2. *B.* Aus Äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetrahydrazid beim Behandeln mit Bromwasser oder beim Erwärmen mit Jod in Alkohol und Zufügen von Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 281, 373). — Blättchen (aus Wasser). F: 254—255° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Benzol. Löslich in konz. Salzsäure. — $(NH_4)_2C_6H_4O_4N_4$ (?). Hellgelbes Pulver. F: 98°. Verliert beim Aufbewahren Ammoniak unter Bildung des Salzes $NH_4C_6H_5O_4N_4$, das bei 110—111° schmilzt; bei längerem Aufbewahren erhöht sich der Schmelzpunkt noch unter weiterer Abspaltung von Ammoniak. — Hydrazinsalz. Gelblich, krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. F: ca. 208°. — $K_2C_6H_4O_4N_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Blättchen. F: ca. 158°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $C_6H_6O_4N_4$ + HCl. Krystalle. F: 185—186° (Zers.). Spaltet leicht Chlorwasserstoff ab.

Diisopropylidenderivat $C_{12}H_{14}O_4N_4$ = $(CH_3)_2C$:N·N<(CO·CH·CO)(CO·CH·CO)>N·N:C$(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.1'-Diamino-2.5.2'.5'-tetraoxo-hexahydro-[pyrrolo-3'.4':3.4-pyrrol] beim Kochen mit Aceton in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 377). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 261°. Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther.

Dibenzalderivat $C_{20}H_{14}O_4N_4$ = C_6H_5·CH:N·N<(CO·CH·CO)(CO·CH·CO)>N·N:CH·C_6H_5. *B.* Aus 1.1'-Diamino-2.5.2'.5'-tetraoxo-hexahydro-[pyrrolo-3'.4':3.4-pyrrol] beim Behandeln mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 376). — Flocken. F: 240—241°. Schwer löslich in Wasser und Äther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol.

Disalicylalderivat $C_{20}H_{14}O_6N_4$ = HO·C_6H_4·CH:N·N<(CO·CH·CO)(CO·CH·CO)>N·N:CH·C_6H_4·OH. *B.* Aus 1.1'-Diamino-2.5.2'.5'-tetraoxo-hexahydro-[pyrrolo-3'.4':3.4-pyrrol] beim Behandeln mit Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 377). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 231—232°.

Tetraacetylderivat $C_{14}H_{14}O_8N_4$ = $(CH_3·CO)_2$N·N<(CO·CH·CO)(CO·CH·CO)>N·N$(CO·CH_3)_2$. *B.* Aus 1.1'-Diamino-2.5.2'.5'-tetraoxo-hexahydro-[pyrrolo-3'.4':3.4-pyrrol] beim Erhitzen mit Acetanhydrid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 378). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2. Diimid der β.β-Dimethyl-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure, [2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)]-imid $C_9H_{10}O_4N_2$, Formel I. *B.* Aus der Verbindung der Formel II beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 436). Entsteht auch bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3.5-dicyan-piperidin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 596) (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1592) sowie von verd. Salzsäure oder Schwefelsäure auf 2-Oxo-6-imino-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (Ergw. Bd. XX/XXII,

I. OC—CH——CO / HN C(CH₃)₂ NH / OC—CH——CO

II. OC—CH——C:NH / HN C(CH₃)₂ NH / HN:C—CH——CO

S. 596) (THOLE, THORPE). — Tafeln. Sublimiert, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalilaugen (THOLE, THORPE). — Liefert beim Kochen mit überschüssigen wäßrigen Alkalilaugen β.β-Dimethyl-glutarsäure-imid (THOLE, THORPE).

Verbindung $C_9H_{12}O_2N_4$, Formel II. *B.* Aus 2-Oxo-6-imino-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 596) beim Behandeln mit Natriumäthylat in Alkohol, beim Erwärmen mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad oder, in geringer Menge, beim Kochen mit Wasser (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 435). — Nadeln. Sublimiert bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in wäßr. Alkalilaugen. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure [2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)]-imid. Beim Kochen mit überschüssigen wäßrigen Alkalilaugen erhält man β.β-Dimethyl-glutarsäure-imid. — $Na_2C_9H_{10}O_2N_4$. Krystallisiert mit 1 Mol Alkohol. Hygroskopisch. Löslich in Wasser. — $C_9H_{12}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln.

3. Diimid der β-Methyl-β-äthyl-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure, [2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)]-imid $C_{10}H_{12}O_4N_2$, Formel III. *B.* Aus der Verbindung der Formel IV (s. u.) beim Erwärmen mit verd. Salzsäure (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 442). Aus 2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 597) beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1592). — Krystalle (aus Alkohol). F. 330° bis 331° (korr.; Dunkelfärbung) (THOLE, THORPE). Löslich in Soda-Lösung (THOLE, THORPE). — Liefert beim Kochen mit konz. Schwefelsäure β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure, beim Behandeln mit verd. Alkalilauge β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure-imid (THOLE, THORPE). — $AgC_{10}H_{11}O_4N_2$. Krystallinisch (THOLE, THORPE).

```
     OC—CH ——————————CO
III. HN  C(CH3)(C2H5)  NH
     OC—CH ——————————CO
```

Verbindung $C_{10}H_{14}O_2N_4$, Formel IV. *B.* Aus 2-Oxo-6-imino-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 597) beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung oder mit Kalilauge (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 441). — Nadeln. F: 294° (Zers.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; löslich in wäßr. Alkalilaugen. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure [2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)]-imid. Beim Kochen mit konz. Schwefelsäure entsteht β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure, beim Behandeln mit wäßr. Alkalilauge β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure-imid. — $C_{10}H_{14}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln.

```
       OC—CH ——————————C:NH
IV.    HN  C(CH3)(C2H5)  NH
    HN:C—CH ——————————CO
```

4. 3.5-Dioxo-4.4-diäthyl-1.2-diäthylmalonyl-pyrazolidin, N.N'; N.N'-Bis-diäthylmalonyl-hydrazin $C_{14}H_{20}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylmalonylchlorid mit Benzaldehydsemicarbazon (FREUND, FLEISCHER, *A.* **379**, 34). — Nadeln (aus Methanol). F: 202—203°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge N.N'-Bis-[diäthyl-carboxy-acetyl]-hydrazin $[HO_2C\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot NH-]_2$ (Ergw. Bd. II, S. 286).

```
         OC—N—CO
(C2H5)2C   |   C(C2H5)2
         OC—N—CO
```

5. 3.5-Dioxo-4.4-dipropyl-1.2-dipropylmalonyl-pyrazolidin, N.N'; N.N'-Bis-dipropylmalonyl-hydrazin $C_{18}H_{28}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Dipropylmalonylchlorid mit Benzaldehydsemicarbazon (FREUND, FLEISCHER, *A.* **379**, 36). — Krystalle (aus Alkohol + Methanol). F: 189°.

```
                OC—N—CO
(C2H5·CH2)2C      |     C(CH2·C2H5)2
                OC—N—CO
```

3. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4N_2$.

1. Dilactam der 3.6-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(2.5) $C_8H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. RAVENNA, BOSINELLI, *G.* **50** I [1920], 288; *R. A. L.* [5] **29** I [1920], 282. — *B.* Aus „α-Asparagylasparaginsäure" und „β-Asparagylasparaginsäure" (Ergw. Bd. III/IV, S. 535) beim Erhitzen im Rohr auf 210° (R., B., *G.* **49** II, 313; *R. A. L.* [5] **28** II, 116; R., *G.* **51** II [1921], 282; *R. A. L.* [5] **30** II [1921], 425). Beim Erhitzen

```
H2C—HC—N——CO
 |   OC  CO   |
OC——N—CH—CH2
```

des sauren Ammoniumsalzes der Äpfelsäure auf 210° (R., B., *G.* **49** II, 315; *R. A. L.* [5] **28** II, 137). — Amorph. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 320°; schwer löslich in Wasser, löslich in konz. Salzsäure (R., B., *G.* **49** II, 313; *R. A. L.* [5] **28** II, 116). — Liefert beim Behandeln mit Barytwasser „β-Asparagylasparaginsäure" (R.).

2. Diimid der Cyclopentan-dimalonsäure-(1.1), [2.6-Dioxo-4.4-tetramethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)]-imid $C_{11}H_{12}O_4N_2$, Formel I. *B.* Aus der Verbindung der Formel II beim Kochen mit verd. Salzsäure (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 399). — Tafeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 360°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in Soda-Lösung. — Liefert beim Kochen mit überschüssiger wäßriger Kalilauge Cyclopentan-dimalonsäure-(1.1)-monoamid; bei der Verseifung mit Schwefelsäure entsteht Cyclopentan-diessigsäure-(1.1).

```
      OC—CH————————CO          HN:C—CH————————CO
      |  |  /CH2·CH2 |             |  |  /CH2·CH2 |
I.    HN C<    |     NH    II.     HN C<    |     NH
      |  |  \CH2·CH2 |             |  |  \CH2·CH2 |
      OC—CH————————CO          OC—CH————————C:NH
```

Verbindung $C_{11}H_{14}O_2N_4$, Formel II. *B.* Neben anderen Produkten bei der Kondensation von Cyanacetamid mit Cyclopentanon oder mit Cyclopentyliden-cyanessigsäureamid in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin bei 37° bezw. 40° (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 698). — Krystalliner Niederschlag mit $^1/_2$ H_2O(?). F: 287° (Zers.). Löslich in verd. Mineralsäuren. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure das Diimid der Cyclopentan-dimalonsäure-(1.1). Bei Einw. von Schwefelsäure entsteht Cyclopentan-diessigsäure-(1.1).

3. Diimid der Cyclohexan-dimalonsäure-(1.1), [2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)]-imid $C_{12}H_{14}O_4N_2$, Formel III. *B.* Aus der Verbindung der Formel IV bei kurzem Kochen mit verd. Salzsäure (THOLE,

```
       OC—CH——————————————————CO          HN:C—CH——————————————————CO
       |  |                    |              |  |                    |
III.   HN C<CH2·CH2>CH2        NH    IV.      HN C<CH2·CH2>CH2        NH
       |  |  CH2·CH2           |              |  |  CH2·CH2           |
       OC—CH——————————————————CO          OC—CH——————————————————C:NH
```

THORPE, *Soc.* **99**, 448). Aus [Cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 601) beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1592). — Prismen (aus Eisessig). F: 400—405°. Sublimiert teilweise unterhalb des Schmelzpunkts (THOLE, THORPE). Löslich in Soda-Lösung (THOLE, THORPE). — Liefert beim Behandeln mit Alkalilaugen Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-imid (THOLE, THORPE). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) (THOLE, THORPE).

Verbindung $C_{12}H_{16}O_2N_4$, Formel IV. *B.* Aus 2-Oxo-6-imino-4.4-pentamethylen-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 600) beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung oder bei kurzem Erwärmen mit Kalilauge (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 447). — Krystallpulver. F: 303° (Zers.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in wäßr. Kalilauge und in verd. Salzsäure. — Liefert bei kurzem Kochen mit verd. Salzsäure das Diimid der Cyclohexan-dimalonsäure-(1.1). Beim Behandeln mit Alkalilaugen erhält man Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-imid, mit konz. Schwefelsäure Cyclohexan-diessigsäure-(1.1).

4. Tetraoxo-Verbindungen $C_{13}H_{16}O_4N_2$.

1. ***Diimid der 3-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1), [2.6-Dioxo-4.4-(β-methyl-pentamethylen)-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)]-imid*** $C_{13}H_{16}O_4N_2$, Formel V. *B.* Aus der Verbindung der Formel VI beim Kochen mit verd.

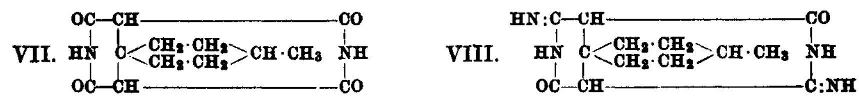
```
     OC—CH——————————————————————————CO          HN:C—CH——————————————————————————CO
     |  |    CH2————CH2               |              |  |    CH2————CH2               |
V.   HN C<                  >CH2      NH    VI.      HN C<                  >CH2      NH
     |  |    CH2·CH(CH3)              |              |  |    CH2·CH(CH3)              |
     OC—CH——————————————————————————CO          OC—CH——————————————————————————C:NH
```

Salzsäure (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1597). Aus [3-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (TH., W.). — Prismen (aus Eisessig). F: 310°. Löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Soda-Lösung. — Liefert bei Einw. von 80%iger Schwefelsäure 3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1).

Verbindung $C_{13}H_{18}O_2N_4$, Formel VI. *B.* Bei der Kondensation von Cyanacetamid mit 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (THORPE, WOOD,

Soc. **103**, 1596). — Krystallpulver. F: 268°. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Salzsäure und in wäßr. Kalilauge. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure das Diimid der 3-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1). Bei Einw. von 80%iger Schwefelsäure entstehen 3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) und geringe Mengen 3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-imid. — $C_{13}H_{18}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver.

2. ***Diimid der 4-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1), [2.6-Dioxo-4.4-(γ-methyl-pentamethylen)-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)]-imid*** $C_{13}H_{16}O_4N_2$, Formel VII. *B.* Bei Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf 2.6-Dioxo-4.4-[γ-methyl-pentamethylen]-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid, auf 2-Oxo-6-imino-4.4-[γ-methyl-pentamethylen]-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid sowie auf [4-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 602) (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1594). Aus der Verbindung der Formel VIII bei Einw. von heißer verdünnter Salzsäure (TH., W.). — Nadeln (aus Eisessig), die in Prismen übergehen. F: 324° bis 325°. Löslich in heißem Eisessig, sehr schwer löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln; löslich in Soda-Lösung. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) und deren Imid.



Verbindung $C_{13}H_{18}O_2N_4$, Formel VIII. *B.* Bei längerer Einw. von Cyanacetamid auf 1-Methyl-cyclohexanon-(4) bei Gegenwart von Piperidin in sehr verdünnter, wäßrig-alkoholischer Lösung (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1594). — Krystallpulver. F: 279°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in Kalilauge. — Liefert bei Einw. von heißer verdünnter Salzsäure das Diimid der 4-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure entstehen 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) und deren Imid. — $C_{13}H_{18}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver.

4. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4N_2$.

2.4.6-Trioxo-5-benzoyl-hexahydropyrimidin, 5-Benzoyl-barbitursäure $C_{11}H_8O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot HC{<}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}{>}CO$.

1-Methyl-2.6-dioxo-4-imino-5-benzoyl-hexahydropyrimidin, 1-Methyl-5-benzoyl-barbitursäure-imid-(4) bezw. 1-Methyl-2.6-dioxo-4-amino-5-benzoyl-tetrahydropyrimidin, 1-Methyl-4-amino-5-benzoyl-uracil $C_{12}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot HC{<}^{C(:NH)\cdot NH}_{CO—N(CH_3)}{>}CO$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C{<}^{C(NH_2)\cdot NH}_{CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz des 5-Phenyl-isoxazol-hydroxymethylats (Syst. No. 4196) beim Behandeln mit Kaliumcyanat in Wasser unter Kühlung (KNUST, MUMM, *B.* **50**, 570). — Blättchen mit $2C_2H_6O$ (aus Alkohol); verliert den Alkohol beim Aufbewahren im Vakuum. Aus Eisessig krystallisiert das Acetat (s. u.). — Spaltet bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure Benzoesäure ab. — $KC_{12}H_{10}O_3N_3$. Krystalle. — $C_{12}H_{11}O_3N_3 + HCl$. Blättchen. Spaltet beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln Salzsäure ab. — $C_{12}H_{11}O_3N_3 + HNO_3$. Krystalle. Spaltet beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln Salpetersäure ab. — Acetat $C_{12}H_{11}O_3N_3 + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 302°. Verliert im Vakuum bei 150° die Essigsäure.

1.3-Dimethyl-2.6-dioxo-4-imino-5-benzoyl-hexahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-5-benzoyl-barbitursäure-imid-(4) bezw. 1.3-Dimethyl-2.4-dioxo-6-amino-5-benzoyl-tetrahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-4-amino-5-benzoyl-uracil $C_{13}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot HC{<}^{C(:NH)\cdot N(CH_3)}_{CO——N(CH_3)}{>}CO$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C{<}^{C(NH_2)\cdot N(CH_3)}_{CO——N(CH_3)}{>}CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-4-amino-5-benzoyl-uracil beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge (KNUST, MUMM, *B.* **50**, 571). — Nadeln (aus Alkohol). F: 250°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol und Wasser.

5. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4N_2$.

[Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)]-diimid, Pyromellitsäurediimid $C_{10}H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von pyromellitsaurem Ammonium auf 200° (H. MEYER, STEINER, *M.* **35**, 396). Beim Überleiten von trocknem Ammoniak über Pyromellitsäure-dianhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 705) bei 200° (M., ST.). Aus Pyromellitsäuretetraamid beim Erhitzen (M., ST.). — Farblose Krystalle (aus Nitrobenzol oder durch Sublimation im Vakuum). F: 440° (unkorr.; Zers.). Löslich in Eisessig, Nitrobenzol und Chinolin, sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser; schwer löslich in verd. Säuren, löslich in heißer Kalilauge. — Wird beim Kochen mit Alkalilaugen verseift. Liefert beim Behandeln mit konz. Ammoniak Pyromellitsäuretetraamid. Einw. von Diazomethan in Äther: M., ST.

Eine von H. MEYER, STEINER beschriebene, durch Erhitzen von Pyromellitsäurediimid entstandene gelbe labile Form konnte von DE DIESBACH, GUHL (*Helv.* **10** [1927], 448) nicht wieder erhalten werden.

„Stabiles asymm. Pyromellitsäurediimid" $C_{10}H_4O_4N_2$, Formel I oder Formel II. Zur Konstitution vgl. a. DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* **10** [1927], 444, 448. — *B.* Aus mellitsaurem Ammonium beim Erhitzen im Vakuum auf 300° (H. MEYER, STEINER, *M.* **35**, 400).

I. O<CO—C(:NH)>, C₆H₂, C(:NH)—CO>O(?)   II. O<C(:NH)—CO>, C₆H₂, C(:NH)—CO>O(?)

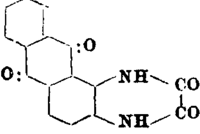
— Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Eisessig oder durch Sublimation im Vakuum). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Eisessig, Nitrobenzol und Chinolin; die Lösungen sind gelb und fluorescieren grün. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Kalilauge Pyromellitsäure.

N.N'-Dimethyl-pyromellitsäurediimid, Pyromellitsäure-bis-methylimid $C_{12}H_8O_4N_2 = CH_3\cdot N{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{<}^{CO}_{CO}{>}N\cdot CH_3$. *B.* Beim Abdampfen von Pyromellitsäure mit Methylamin-Lösung auf dem Wasserbad und Erhitzen des entstandenen Methylaminsalzes der Pyromellitsäure im Vakuum (H. MEYER, STEINER, *M.* **35**, 402). — Farblose Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 370° (unkorr.) (M., ST., *M.* **35**, 160). — Liefert beim Erhitzen mit heißer konzentrierter Jodwasserstoffsäure Methylamin und Pyromellitsäure (M., ST., *M.* **35**, 160).

Eine als „asymm. Pyromellitsäure-bis-methylimid" bezeichnete Verbindung s. bei Paramid, Syst. No. 3889.

N.N'-Diphenyl-pyromellitsäurediimid, Pyromellitsäure-dianil $C_{22}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{<}^{CO}_{CO}{>}N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pyromellitsäuredianhydrid beim Kochen mit Anilin (H. MEYER, STEINER, *M.* **35**, 404). — Farblose Nadeln (aus Nitrobenzol oder durch Sublimation im Vakuum). Unlöslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in siedendem Nitrobenzol. — Beim Kochen mit Barytwasser erhält man die nicht näher beschriebene Anilsäure.

6. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_4N_2$.



2.3.1'.4'-Tetraoxo-1.2.3.4.1'.4'-hexahydro-[naphtho-2'.3': 5.6-chinoxalin], 2.3-Dioxo-5.6-phthalyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin, 5.6-Dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyrazin] $C_{16}H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Indanthren beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig (SCHOLL, EDLBACHER, *B.* **44**, 1729). Beim Erhitzen von 1.2-Diamino-anthrachinon mit Oxalsäure auf 170° (SCH., ED.) oder mit Oxalsäurediäthylester (ERTL, *M.* **35**, 1427). — Goldbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Beginnt bei etwa 300° zu sublimieren; verkohlt bei etwa 370°, ohne zu schmelzen (SCH., ED.; ERTL). Leicht löslich in Phenol und Chinolin mit braungelber Farbe, schwer löslich in Eisessig und Nitrobenzol, fast unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln (SCH., ED.). Unlöslich in konz. Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlicher Farbe (SCH., ED.). — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub ein braunes, in Benzol mit blauer Fluorescenz lösliches Produkt (SCH., ED.). Mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht eine braunrote Küpe (SCH., ED.). — $Na_2C_{16}H_6O_4N_2$. Ziegelrotes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser.

x-Nitro-[2.3-dioxo-5.6-phthalyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin] $C_{16}H_7O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_2<^{CO}_{CO}>C_6H_2<^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}$ oder $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H(NO_2)<^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}$. *B.* Aus 2.3-Dioxo-5.6-phthalyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin bei Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,52) (SCHOLL, EDLBACHER, *B.* **44**, 1731). — Hellgelb. Gibt mit Natronlauge ein rotes, in Wasser schwer lösliches Salz.

7. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4N_2$.

Dilactam der 1.5-Diamino-9.10-dihydroanthracen-dioxalylsäure-(9.10) bezw. entsprechende Dienol-Form, „**Dioxy-anthradipyridon**" $C_{18}H_{10}O_4N_2$, Formel I bezw. II (R = H).

I. II.

Dilactam der 1.5-Bis-methylamino-9.10-dihydro-anthracen-dioxalylsäure-(9.10) bezw. entsprechende Dienol-Form, „**Dioxy-N.N'-dimethyl-anthradipyridon**" $C_{20}H_{14}O_4N_2$, Formel I bezw. II (R = CH_3). *B.* Aus Dichlor-N.N'-dimethyl-anthradipyridon (S. 391) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 268793; *C.* **1914** I, 317; *Frdl.* **11**, 581). — Braune Nadeln (aus Nitrobenzol). — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün. Färbt chromgebeizte Wolle gelbbraun.

8. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_4N_2$.

Bis-[7.8-dioxo-7.8-dihydro-chinolyl-(5)]-methan, 5.5'-Methylen-bis-[chinolinchinon-(7.8)] $C_{19}H_{10}O_4N_2$, Formel III.

III. IV.

Bis-[8-oxo-7-oximino-7.8-dihydro-chinolyl-(5)]-methan, 5.5'-Methylen-bis-[chinolinchinon-(7.8)-oxim-(7)] $C_{19}H_{12}O_4N_4$, Formel IV. *B.* Aus salzsaurem oder schwefelsaurem Bis-[8-oxy-chinolyl-(5)]-methan beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure (SCHÜLLER, *J. pr.* [2] **88**, 186). — Gelber, krystalliner Niederschlag. Verpufft bei ca. 130°. Löslich in Pyridin, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Löslich in Soda-Lösung. — Reaktionen mit Metallsalzen: SCH.— Färbt mit Eisensalzen gebeizte Fasern an.

9. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_4N_2$.

Tetraoxo-Verbindungen $C_{20}H_{10}O_4N_2$.

1. ***1.4.9.4'-Tetraoxo-1.4.9.10.1'.4'-hexahydro-[chinolino-2'.3':2.3-acridin], lin.-Chinacridonchinon*** $C_{20}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 9.4'-Dioxy-1.4-dioxo-1.4-dihydro-[chinolino-2'.3':2.3-acridin], S. 523.

2. ***3.4.9.4'-Tetraoxo-3.4.9.10.1'.4'-hexahydro-[chinolino-2'.3':1.2-acridin]*** $C_{20}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 9.4'-Dioxy-3.4-dioxo-3.4-dihydro-[chinolino-2'.3':1.2-acridin], S. 524.

10. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_4N_2$.

[Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)]-diimid $C_{24}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Naphthalimid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 416) bei der Alkalischmelze und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Luft (KARDOS, D. R. P. 276357; *C.* **1914** II, 447; *Frdl.* **12**, 492; KALLE & Co., D. R. P. 394794, 406041; *C.* **1924** II, 1276; **1925** I, 1019; *Frdl.* **14**, 482, 485). — Rotviolettes Pulver. — Liefert bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure und folgender Reduktion blaue bis blauviolette Küpenfarbstoffe (KARDOS, D. R. P. 276358; *C.* **1914** II, 447; *Frdl.* **12**, 494; vgl. a. KALLE & Co., D. R. P. 406041). — Methylierung: KARDOS, D. R. P. 276956; *C.* **1914** II, 553; *Frdl.* **12**, 493. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und blauer Fluorescenz (KAR., D. R. P. 276357). Färbt aus roter Hydrosulfit-Küpe Baumwolle violett; bei Zutritt von Luft geht die Farbe in Bordeauxrot über (KAR., D. R. P. 276357).

11. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_4N_2$.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_{28}H_{14}O_4N_2$.

1. *1'.4'.1''.4''-Tetraoxo-9.10.1'.4'.1''.4''-hexahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin], 1.4-Dihydro-[dianthrachinono-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-pyrazin], 1.2; 5.6-Diphthalyl-9.10-dihydro-phenazin, Indanthrenblau, Indanthren, „Dihydro-anthrachinonazin“* $C_{28}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 522*). *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon beim Behandeln mit Kaliumhydroxyd und Alkohol an der Luft (BASF, D.R.P. 287270; *C.* **1915** II, 935; *Frdl.* **12**, 431). Aus 1-Amino-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und Phenol auf 190—200° (BAYER & Co., D.R.P. 239211; *C.* **1911** II, 1396; *Frdl.* **10**, 698). In geringer Menge aus 5.6-Phthalyl-[naphtho-2'.3':1.2-phenazin] (S. 398) bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure und folgenden Reduktion mit siedendem Chinolin (TERRES, *B.* **46**, 1643). — Überführung in feinverteilten Zustand: Höchster Farbw., D.R.P. 290521; *C.* **1916** I, 534; *Frdl.* **12**, 479; vgl. a. H. F., D.R.P. 294830; *C.* **1916** II, 1097; *Frdl.* **13**, 429. — Liefert beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig 2.3-Dioxo-5.6-phthalyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin (S. 449) (SCHOLL, EDLBACHER, *B.* **44**, 1729). Überführung in Chlorderivate: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 292127, 296192; *C.* **1916** II, 43; **1917** I, 461; *Frdl.* **13**, 426; H. F., D.R.P. 287590, 289279, 293971, 296841; *C.* **1915** II, 863; **1916** I, 198; **1916** II, 622; **1917** I, 835; *Frdl.* **12**, 480, 481; **13**, 423, 424; B. & Co., D.R.P. 229166; *C.* **1911** I, 182; *Frdl.* **10**, 695. Indanthren gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat und wasserfreier Borsäure auf 130° eine Sulfonsäure (BASF, D.R.P. 216891; *C.* **1910** I, 216; *Frdl.* **9**, 782), die beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° unter Abspaltung der Sulfo-Gruppe einen blauen Küpenfarbstoff liefert (BASF, D.R.P. 227790; *C.* **1910** II, 1516; *Frdl.* **10**, 694). Beim Erhitzen mit Hydroxylaminsulfat und Ferrosulfat erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle aus grünblauer Küpe graublau bis grünschwarz färbt (DE TURSKI, D.R.P. 287756; *C.* **1915** II, 1034; *Frdl.* **12**, 122). Bei Einw. von Natriummethylat entsteht ein schwarzblaues Pulver (vielleicht additionelle Verbindung aus 1 Mol Indanthren und 2 Mol Natriumäthylat), das durch Wasser zersetzt wird (SCH., E., *B.* **44**, 1735). Indanthren liefert beim Kochen mit Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid $N^1.N^4$-Dibenzoyl-indanthren (SCH., E., *B.* **44**, 1732); erhitzt man mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferpulver, so entsteht ein Dichlorindanthren (B. & Co., D.R.P. 229166; *C.* **1911** I, 182; *Frdl.* **10**, 695; SCHOLL, Priv.-Mitt.).

S. 523, Z. 11 v. o. statt „BASF“ *lies* „BAYER *& Co.*“.

N-Methyl-indanthren $C_{29}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2{<}{N(CH_3) \atop NH}{>}C_6H_2{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-1-amino-anthrachinon mit 2-Brom-1-methylamino-anthrachinon in Naphthalin bei Gegenwart von Kupferchlorid und Natriumacetat (BAYER & Co., D.R.P. 234294; *C.* **1911** I, 1619; *Frdl.* **10**, 699). Aus (nicht näher beschriebenem) 1-Methylamino-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon beim Kochen mit Nitrobenzol in Gegenwart von Natriumacetat (B. & Co., D.R.P. 239211; *C.* **1911** II, 1396; *Frdl.* **10**, 698). — Dunkelblaue Nadeln. Schwer löslich in heißem Nitrobenzol und Anilin mit blauer Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun (B. & Co., D.R.P. 234294). Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine braune Küpe, aus der Baumwolle blau gefärbt wird (B. & Co., D.R.P. 234294).

N[1].N[2]-Dimethyl-indanthren $C_{30}H_{18}O_4N_2$ = $C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2{<}{N(CH_3) \atop N(CH_3)}{>}C_6H_2{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_4$ *(S. 524)*. Absorptionsspektrum in Xylol: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076.

N[1].N[2] - Dibenzoyl - indanthren $C_{42}H_{22}O_6N_2$ = $C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2{<}{N(CO\cdot C_6H_5) \atop N(CO\cdot C_6H_5)}{>}C_6H_2{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Indanthren mit Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid (SCHOLL, EDLBACHER, *B.* **44**, 1733). — Rote Nadeln (aus Xylol). Leicht löslich in Pyridin und Chinolin, ziemlich leicht in Nitrobenzol, schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln mit gelber bis braunroter Farbe (SCH., E.). Die Lösung in Benzoylchlorid ist rot und wird an feuchter Luft blau (SCH., LAMPRECHT, *B.* **63** [1930], 2127). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure Indanthren, mit konz. Salpetersäure in der Wärme Anthrachinonazin (SCH., E.). Einw. von Chlor auf die Lösung in Benzoylchlorid: SCH., E.

3.3′ - Dibrom - indanthren $C_{28}H_{12}O_4N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 525)*. Blaue Nadeln. F: ca. 515° (ULLMANN, JUNGHANNS, *A.* **399**, 342). — Unlöslich in Äther und Aceton. In der Hitze wird die grüne Nitrobenzol-Lösung blau, die olivgrüne Lösung in rauchender Schwefelsäure rot. — Färbt Baumwolle aus blauer Küpe blau.

2. ***Anthrachinon - 2.1(N); 1′.2′(N):6.5(N); 1″.2″(N) - dibenzol-diacridon*** $C_{28}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-anthrachinon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 547) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100—110° (ULLMANN, OCHSNER, *A.* **381**, 10; BASF, D.R.P. 234977; *C.* **1911** II, 116; *Frdl.* **10**, 713) oder beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Naphthalin (U., O.). Aus 1.5-Bis-[2-carbomethoxy-anilino]-anthrachinon beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (U., DOOTSON, *B.* **51**, 14) oder beim Erhitzen mit Zinkstaub und Ammoniak auf 70—80° und Einleiten von Luft in die vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung (BASF, D.R.P. 246966; *C* **1912** I, 1937; *Frdl.* **10**, 725). — Blauviolette, metallisch glänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 360° (U., O.). Sehr schwer löslich in Pyridin und siedendem Nitrobenzol, fast unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (U., O.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb (BASF, D.R.P. 234977). Bromierung: AGFA, D.R.P. 233038; *C.* **1911** I, 1166; *Frdl.* **10**, 704. Beim Sulfurieren entsteht eine in Wasser lösliche Sulfonsäure, die Wolle aus saurem Bad violett färbt (BASF, D.R.P. 234977). Färbt Baumwolle aus der Küpe violett bis blauviolett (U., O.; BASF, D.R.P. 246966; D.R.P. 249238; *C.* **1912** II, 393; *Frdl.* **11**, 685). Verwendung als Farbstoff (Indanthrenviolett RN extra): *Schultz, Tab.* [7. Aufl.], No. 1259.

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_{29}H_{16}O_4N_2$.

1. ***2-[Anthrachinonyl-(2)]-5.6-phthalyl-benzimidazolin, 2-[Anthrachinonyl-(2)]-[anthrachinono-2′.3′:4.5-Δ[4]-imidazolin]*** $C_{29}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Diamino-anthrachinon und Anthrachinon-aldehyd-(2) in siedendem Pyridin (SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 193 Anm.; BASF, D.R.P. 261737; *C.* **1913** II, 396; *Frdl.* **11**, 644). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (BASF). Färbt aus der Küpe orange (SCH.; BASF).

2. ***2-[Anthrachinonyl-(2)]-4.5-phthalyl-benzimidazolin, 2-[Anthrachinonyl-(2)]-[anthrachinono-1′.2′:4.5-Δ[4]-imidazolin]*** $C_{29}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2-Diamino-anthrachinon und Anthrachinon-aldehyd-(2) in siedendem Pyridin (SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 191 Anm.; BASF, D.R.P. 261737; *C.* **1913** II, 396; *Frdl.* **11**, 644). — Violetter Niederschlag. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen (SCH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb (BASF). — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder Nitrobenzol 2-[Anthrachinonyl-(2)]-4.5-phthalyl-benzimidazol (SCH.). — Färbt Baumwolle aus der Küpe violett (SCH.; BASF).

3. Tetraoxo-Verbindungen $C_{30}H_{18}O_4N_2$.

1. ***3'.3''-Dimethyl-1.4-dihydro-[dianthrachinono-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-pyrazin], 4.8-Dimethyl-1.2;5.6-diphthalyl-9.10-dihydro-phenazin, 3.3'-Dimethyl-indanthren*** $C_{30}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-2-methyl-anthrachinon beim Kochen mit Bleidioxyd in Eisessig (BASF, D.R.P. 238979; *C.* **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 694). Aus (nicht näher beschriebenem) 4-Brom-3-amino-2-methyl-anthrachinon beim Kochen mit Naphthalin in Gegenwart von Kupferoxyd, Natriumacetat und Magnesiumoxyd (BASF). — Blaugrünes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Färbt Baumwolle aus blauer Küpe blau.

2. ***6'.6'' (oder 7'.7'')-Dimethyl-1.4-dihydro-[dianthrachinono-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-pyrazin], 6.6' (oder 7.7')-Dimethyl-indanthren*** $C_{30}H_{18}O_4N_2$, Formel I oder II. *B.* Aus 6(oder 7)-Amino-2-methyl-anthrachinon beim Kochen mit Bleidioxyd

I. II.

in Eisessig oder beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 260° (BASF, D.R.P. 238979; *C.* **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 694). — Dunkelblaues Krystallpulver (aus Nitrobenzol). — Färbt aus blauer Küpe blau.

12. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-44}O_4N_2$.

1. 1'.4'.1''.4''-Tetraoxo-1'.4'.1''.4''-tetrahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2;2''.3'':5.6-phenazin], [Dianthrachinono-1'.2':2.3;1''.2'':5.6-pyrazin], 1.2;5.6-Diphthalyl-phenazin, „Anthrachinonazin" $C_{28}H_{12}O_4N_2$,

s. nebenstehende Formel (*S. 526*). *B.* Aus 1-Amino-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon bei Einw. von rauchender Schwefelsäure (80% SO_3-Gehalt) oder von Braunstein in rauchender Schwefelsäure (ca. 11% SO_3-Gehalt) (BAYER & Co., D.R.P. 239211; *C.* **1911** II, 1396; *Frdl.* **10**, 698). — Bei Einw. von Natriummethylat in Methanol entsteht ein grüner, zersetzlicher Niederschlag (additionelle Verbindung aus 1 Mol Anthrachinonazin und 2 Mol Natriummethylat?) (SCHOLL, EDLBACHER, *B.* **44**, 1736).

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_{29}H_{14}O_4N_2$.

1. ***2-[Anthrachinonyl-(1)]-5.6-phthalyl-benzimidazol, 2-[Anthrachinonyl-(1)]-[anthrachinono-2'.3':4.5-imidazol]*** $C_{29}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1) oder ihrem Nitril beim Erhitzen mit 2.3-Diamino-anthrachinon und konz. Schwefelsäure auf 160° bis 170° (SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 189). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe gelb.

2. ***2-[Anthrachinonyl-(2)]-5.6-phthalyl-benzimidazol, 2-[Anthrachinonyl-(2)]-[anthrachinono-2'.3':4.5-imidazol]*** $C_{29}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Diamino-anthrachinon beim Erhitzen mit Anthrachinon-carbonsäure-(2) und konz. Schwefelsäure auf 160° oder mit 2-Dichlormethyl-anthrachinon und 80—85%iger Schwefelsäure auf 160—170° oder beim Kochen mit Anthrachinon-aldehyd-(2) in Eisessig (SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 192; D.R.P. 251480; *C.* **1912** II, 1506; *Frdl.* **11**, 645). — Gelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). Ist bei 310° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich in heißem Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus bräunlichroter Küpe grünlichgelb.

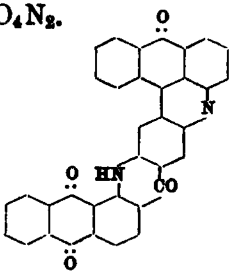
3. ***2-[Anthrachinonyl-(1)]-4.5-phthalyl-benzimidazol, 2-[Anthrachinonyl-(1)]-[anthrachinono-1'.2':4.5-imidazol]*** $C_{29}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 1.2-Diamino-anthrachinon mit Anthrachinon-carbonsäure-(1) und konz. Schwefelsäure auf 160° bis 170° (SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 188). — Grünlichgelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe hellgelb.

4. ***2-[Anthrachinonyl-(2)]-4.5-phthalyl-benzimidazol, 2-[Anthrachinonyl-(2)]-[anthrachinono-1'.2':4.5-imidazol]*** $C_{29}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.2-Diamino-anthrachinon beim Erhitzen mit Anthrachinon-carbonsäure-(2) und konz. Schwefelsäure auf 150—160° oder mit 2-Dichlormethyl-anthrachinon und 75%iger Schwefelsäure auf 160—170° oder beim Kochen mit Anthrachinon-aldehyd-(2) in Eisessig (SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 190; D.R.P. 251480; *C.* **1912** II, 1506; *Frdl.* **11**, 645). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Ist bei 310° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Hitze. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe rot; beim Waschen wird die Färbung gelb. — Natriumsalz. Orangerot. Schwer löslich in Wasser.

13. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-50}O_4N_2$.

Isoaceanthrengrün $C_{32}H_{14}O_4N_2$, Formel I oder II, ist nach der desmotropen Dioxy-Formel eingeordnet, Syst. No. 3637.

14. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-54}O_4N_2$.



1. Anthrachinon-2.1(N); 13.14(N)-cöramidonin-acridon $C_{35}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5'-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 672) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120° (AGFA, D.R.P. 258808; *C.* **1913** I, 1557; *Frdl.* **11**, 684). — Rotbraune Flocken. Ziemlich leicht löslich in Anilin mit rotbrauner Farbe, schwer in Nitrobenzol, unlöslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe rotbraun.

2. **Anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N): 6.5(N); 1''.2''(N)-dinaphthalin-diacridon** $C_{38}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.1'-[Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4.5-benzo-isatin] (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 416) beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 220° (BAYER & Co., D.R.P. 286095; *C.* **1915** II, 568; *Frdl.* **12**, 472). — Nadeln (aus Chinolin). Sehr schwer löslich in siedendem Chinolin mit roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — Färbt Baumwolle aus blauvioletter Küpe braunviolett.

E. Pentaoxo-Verbindungen.

Anthrachinon-anthrapyridon-acridon $C_{31}H_{14}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

Anthrachinon-methylanthrapyridon-acridon $C_{32}H_{16}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Aus 1'-Methyl-4-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrapyridon (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 670) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170—190° (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 127; D.R.P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 671). — Rot. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe rot.

F. Hexaoxo-Verbindungen.

Hexaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-64}O_6N_2$.

1. **5.6; 5'.6'-Diphthalyl-diacridonyl-(2.2')** $C_{42}H_{20}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-benzidin-dicarbonsäure-(3.3') (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 647) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100—110° (BRASS, *B.* **46**, 2911; D.R.P. 268646; *C.* **1914** I, 316; *Frdl.* **11**, 680), beim Behandeln mit Phosgen in heißem Trichlorbenzol oder mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (LÜTTRINGHAUS, vgl. bei BRASS, *B.* **46**, 2909). — Violettes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in siedendem Nitrobenzol, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln (BR.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben (BR.). Färbt Baumwolle aus dunkelvioletter Küpe violettbraun (BR.).

2. **1.1'-Dimethyl-3.4; 3'.4'-diphthalyl-diacridonyl-(2.2')** $C_{44}H_{24}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Bis-[2-carboxy-anilino]-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 547) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BASF, D.R.P. 240002; *C.* **1911** II, 1566; *Frdl.* **10**, 714). — Violettes Pulver. Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 145—150°: BASF. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe violett.

G. Oktaoxo-Verbindungen.

Oktaoxo-Verbindungen $C_{44}H_{18}O_8N_2$.

1. ***2.1(N); 1'.2'(N):6.5(N); 1''.2''(N)-Trianthrachinon-diacridon*** $C_{44}H_{18}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Bis-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 701) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170—180° (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 124; D.R.P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670). — Rotbraunes Pulver. Sehr schwer löslich. — Färbt Baumwolle aus violettblauer Küpe violettblau; nach dem Waschen ist die Färbung braunrot.

2. ***2.1(N); 1'.2'(N):7.8(N); 1''.2''(N)-Trianthrachinon-diacridon*** $C_{44}H_{18}O_8N_2$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen von 1.8-Bis-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 701) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170° (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 125; D.R.P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670). — Rotbraun. Sehr schwer löslich. — Färbt Baumwolle aus violettblauer Küpe rotbraun.

I. II.

3. ***2.1(N); 1'.2'(N):3.4(N); 1''.2''(N)-Trianthrachinon-diacridon*** $C_{44}H_{18}O_8N_2$, Formel II. *B.* Aus 1.4-Bis-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 701) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 126; D.R.P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670). — Schwarzblauer Niederschlag. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe violettblau.

H. Oxy-oxo-Verbindungen.

1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2N_2$.

4-Oxy-2-oxo-4.5-dimethyl-imidazolidin, 4-Oxy-4.5-dimethyl-imidazolidon-(2) $C_5H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix}(HO)(CH_3)C\cdot NH \\ CH_3\cdot HC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$.

4-Äthoxy-4.5-bis-trichlormethyl-imidazolidon-(2) $C_7H_8O_2N_2Cl_6$ = $\begin{matrix}(C_2H_5\cdot O)(CCl_3)C\cdot NH \\ CCl_3\cdot HC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. III/IV, S. 28.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$.

1. **2-Oxy-4(bezw.5)-oxo-Δ^2-imidazolin, 2-Oxy-imidazolon-(4 bezw. 5) (Hydantoin)** $C_3H_4O_2N_2$ = $\begin{matrix}OC—N \\ H_2C\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot OH$ bezw. $\begin{matrix}OC\cdot NH \\ H_2C—N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-imidazolidin, S. 287.

2-Methylmercapto-imidazolon-(4 bezw. 5) $C_4H_6ON_2S$ = $\begin{matrix}OC—N \\ H_2C\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $\begin{matrix}OC\cdot NH \\ H_2C—N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Thiohydantoins (S. 292) und Methyljodid oder Dimethylsulfat (KOMATSU, *C.* **1911** II, 537). — Nadelförmige Krystalle. Verfärbt sich rasch an der Luft. Liefert beim Behandeln mit Kalilauge Mercaptan.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_6O_2N_2$.

1. ***4-Oxy-5(bezw. 3)-oxo-3(bezw. 5)-methyl-pyrazolin. 4-Oxy-3(bezw. 5)-methyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_4H_6O_2N_2$ = $\begin{matrix}HO\cdot HC——C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C═══C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot NH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 4.5-Dioxo-3-methyl-pyrazolidin, S. 298.

Bis-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-sulfid, Diantipyrylsulfid $C_{22}H_{22}O_2N_4S$ = $\left[\begin{matrix}CH_3\cdot C═══════C— \\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}\right]_2S$. Das Mol.-Gew. ist in Alkohol ebullioskopisch bestimmt. — *B.* Durch Einw. von Schwefeldichlorid SCl_2 oder von Thionylchlorid auf Antipyrin in kaltem Chloroform (KONEK, *Math. termész. Értesitö [math.-naturwiss. Anz. Akad. Budapest]* **25** [1907], 368, 383). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). Hexagonal (rhomboedrisch) (TOBORFFY). F: 245—247°. Physiologisches Verhalten: VÁMOSSY, *Math. termész. Értesitö* **25**, 375.

Bis-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-disulfid, Diantipyryldisulfid $C_{22}H_{22}O_2N_4S_2$ = $\left[\begin{matrix}CH_3\cdot C═══════C\cdot S— \\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}\right]_2$. Das Mol.-Gew. ist in Alkohol ebullioskopisch bestimmt. — *B.* Aus Antipyrin und Schwefelchlorür S_2Cl_2 in kaltem Chloroform (KONEK, *Math. termész. Értesitö [math.-naturwiss. Anz. Akad. Budapest]* **25** [1907], 377). — Tafeln (aus Alkohol). Hexagonal (rhomboedrisch) (TOBORFFY). F: 253—254°. Physiologisches Verhalten: VÁMOSSY, *Math. termész. Értesitö* **25**, 382.

Bis-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-selenid, Diantipyrylselenid $C_{22}H_{22}O_2N_4Se = \left[\begin{array}{l}CH_3\cdot C\!=\!=\!=\!C-\\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}\right]_2 Se$. *B.* Aus Antipyrin und Selendioxyd in konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 299510; *C.* **1917** II, 509; *Frdl.* **13**, 940). Aus Diantipyrylseleniddichlorid (s. u.) beim Kochen mit verd. Salzsäure oder bei Einw. von Kalilauge (v. KONEK, SCHLEIFER, *B.* **51**, 851). Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Diantipyryldiselenid (s. u.) mit überschüssiger Salzsäure (v. K., SCH., *B.* **51**, 848). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Schuppen (aus Benzol). F: 240° (Zers.) (Höchster Farbw.; v. K., SCH.). Schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in verd. Säuren. — $C_{22}H_{22}O_2N_4Se + 2HCl$. Lichtgelb. Zersetzt sich im Exsiccator teilweise unter Rotfärbung (v. K., SCH.). — $C_{22}H_{22}O_2N_4Se + HgCl_2$. Nadeln (v. K., SCH.).

Diantipyrylselenoxyd $C_{22}H_{22}O_3N_4Se = \left[\begin{array}{l}CH_3\cdot C\!=\!=\!=\!C-\\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}\right]_2 SeO$. — **Diantipyrylseleniddichlorid** $C_{22}H_{22}O_2N_4Cl_2Se = \left[\begin{array}{l}CH_3\cdot C\!=\!=\!=\!C-\\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}\right]_2 SeCl_2$. *B.* Aus 2 Mol Antipyrin und 1 Mol Selentetrachlorid in alkoholfreiem Chloroform unter Kühlung und Behandeln des Hydrochlorids mit Wasser (v. KONEK, SCHLEIFER, *B.* **51**, 850). — Schuppen (aus Benzol). F: 225°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol, spurenweise löslich in Wasser unter Zersetzung. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure oder bei der Einw. von Kalilauge Diantipyrylselenid (s. o.) und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 85—87°.

Bis-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-diselenid, Diantipyryldiselenid $C_{22}H_{22}O_2N_4Se_2 = \left[\begin{array}{l}CH_3\cdot C\!=\!=\!=\!CSe-\\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}\right]_2$. *B.* Aus 2 Mol Antipyrin und 1 Mol Selenchlorür in alkoholfreiem Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung im Kohlendioxydstrom und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (v. KONEK, SCHLEIFER, *B.* **51**, 844). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 215—216°. Unlöslich in kaltem Wasser, in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Alkohol, Methanol und Benzol, löslich in Chloroform. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Diantipyrylselenid (s. o.). Wird beim Schütteln seiner Benzol-Lösung mit Quecksilber nicht verändert.

2. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-oxymethyl-pyrazolin, 3(bezw. 5)-Oxymethyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_4H_6O_2N_2 = \begin{array}{l}H_2C\!-\!-\!-\!C\cdot CH_2\cdot OH\\ OC\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\!=\!=\!C\cdot CH_2\cdot OH\\ OC\cdot NH\cdot NH\end{array}$.

3 (bezw. 5)-Äthoxymethyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_6H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{l}H_2C\!-\!-\!-\!C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5\\ OC\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\!=\!=\!C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5\\ OC\cdot NH\cdot NH\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Äthoxyacetessigsäureäthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol im Rohr auf dem Wasserbad (SOMMELET, *C. r.* **154**, 707; *Bl.* [4] **29**, 561). — Nadeln (aus Wasser). F: 148—149,5°. Löslich in heißem Wasser und Essigester, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

1-[4-Nitro-phenyl]-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) $C_{10}H_9O_4N_3 = \begin{array}{l}H_2C\!-\!-\!-\!C\cdot CH_2\cdot OH\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\!=\!=\!C\cdot CH_2\cdot OH\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot NH\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Nitro-phenyl]-3-äthoxymethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester mit Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 217558; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 960).

2-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{11}O_4N_3 = \begin{array}{l}HC\!=\!=\!C\cdot CH_2\cdot OH\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Methylieren der vorhergehenden Verbindung (Höchster Farbw., D. R. P. 217558; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 960).

2-Methyl-1-[4-amino-phenyl]-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{l}HC\!=\!=\!C\cdot CH_2\cdot OH\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Bei der Reduktion der vorhergehenden Verbindung mit Zinn und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 217558; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 960). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 223—225°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in Äther und Benzol.

2-Methyl-1-[4-dimethylamino-phenyl]-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{17}O_2N_3$ = $\overset{HC=\!=\!=\!=C\cdot CH_2\cdot OH}{OC\cdot N[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Methyljodid in Methanol auf 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 217558; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 960). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 186°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol. — Gibt in salzsaurer Lösung mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_8O_2N_2$.

1. *5(bezw.3)-Oxo-4-methyl-3(bezw.5)-oxymethyl-pyrazolin, 4-Methyl-3(bezw.5)-oxymethyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)* $C_5H_8O_2N_2$ = $\overset{CH_3\cdot HC-\!-\!-C\cdot CH_2\cdot OH}{OC\cdot NH\cdot N}$ bezw. $\overset{CH_3\cdot C=\!=\!=C\cdot CH_2\cdot OH}{OC\cdot NH\cdot NH}$.

4-Methyl-3 (bezw. 5)-äthoxymethyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_7H_{12}O_2N_2$ = $\overset{CH_3\cdot HC-\!-\!-C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5}{OC\cdot NH\cdot N}$ bezw. $\overset{CH_3\cdot C=\!=\!=C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5}{OC\cdot NH\cdot NH}$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Äthoxy-α-methyl-acetessigsäureäthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol im Rohr auf dem Wasserbad (SOMMELET, *Bl.* [4] **9**, 36). — Krystalle (aus Wasser). F: 135—137°.

1-[4-Dimethylamino-phenyl]-2.4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{19}O_2N_3$ = $\overset{CH_3\cdot C=\!=\!=\!=C\cdot CH_2\cdot OH}{OC\cdot N[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot N\cdot CH_3}$ *(S. 4).* *B.* Bei längerem Erhitzen von 1-[4-(Bis-carboxymethyl-amino)-phenyl]-2.4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) (s. u.) mit Salzsäure auf 140—150° (Höchster Farbw., D. R. P. 217557; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 961). Beim Erhitzen von 1-[4-Cyanmethylamino-phenyl]-2.4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) (s. u.) mit Methyljodid in Methanol auf 90—100° und Verseifen des (nicht näher beschriebenen) 1-[4-(Methyl-cyanmethyl-amino)-phenyl]-2.4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolons-(5) mit verd. Schwefelsäure bei 140—150° (H. F., D. R. P. 217557).

1-[4-Cyanmethylamino-phenyl]-2.4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{16}O_2N_4$ = $\overset{CH_3\cdot C=\!=\!=\!=C\cdot CH_2\cdot OH}{OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus 1-[4-Amino-phenyl]-2.4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) bei der Einw. von Formaldehyd, Disulfit-Lösung und Kaliumcyanid (Höchster Farbw., D. R. P. 217557; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 961). — Öl. Schwer löslich in Essigester und Benzol, löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol bei 90—100° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure auf 140—150° 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-2.4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) (s. o.).

1-[4-(Bis-carboxymethyl-amino)-phenyl]-2.4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{19}O_6N_3$ = $\overset{CH_3\cdot C=\!=\!=\!=C\cdot CH_2\cdot OH}{OC\cdot N[C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)_2]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus 1-[4-Amino-phenyl]-2.4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) und Chloressigsäure beim Kochen in sodaalkalischer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 217557; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 961). — Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 235° unter Kohlendioxydabspaltung. Löslich in warmem Wasser und Alkohol. — Liefert bei längerem Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 140—150° 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-2.4-dimethyl-3-oxymethyl-pyrazolon-(5) (s. o.).

2. *5(bezw.3)-Oxo-3(bezw.5)-methyl-4-oxymethyl-pyrazolin, 3(bezw.5)-Methyl-4-oxymethyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)* $C_5H_8O_2N_2$ = $\overset{HO\cdot CH_2\cdot HC-\!-\!-C\cdot CH_3}{OC\cdot NH\cdot N}$ bezw. $\overset{HO\cdot CH_2\cdot C=\!=\!=C\cdot CH_3}{OC\cdot NH\cdot NH}$.

1-Phenyl-3-methyl-4-oxymethyl-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{12}O_2N_2$ = $\overset{HO\cdot CH_2\cdot HC-\!-\!-\!-C\cdot CH_3}{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 4).* Die von PELLIZZARI (*G.* **19**, 400; *A.* **255**, 233) unter dieser Formel beschriebene Substanz ist als ein Gemisch erkannt worden (PELLIZZARI, CANTONI, *G.* **41** I, 27).

3. *2-Oxy-5(bezw. 4)-oxo-4.4(bezw. 5.5)-dimethyl-Δ^2-imidazolin, 2-Oxy-4.4(bezw. 5.5)-dimethyl-imidazolon-(5 bezw. 4) (5.5-Dimethyl-hydantoin)* $C_5H_8O_2N_2$ = $\frac{(CH_3)_2C—N}{OC\cdot NH}>C\cdot OH$ bezw. $\frac{(CH_3)_2C\cdot NH}{OC—N}>C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.5-Dioxo-4.4-dimethyl-imidazolidin (S. 307).

1-o-Tolyl-2-methylmercapto-4.4-dimethyl-imidazolon-(5) $C_{13}H_{16}ON_2S$ = $\frac{(CH_3)_2C———N}{OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}>C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-o-Tolyl-5.5-dimethyl-2-thio-hydantoin (S. 308) mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge (BAILEY, MAC PHERSON, *Am. Soc.* **38**, 2526). — Prismen (aus Petroläther). F: 75°. — $C_{13}H_{16}ON_2S + H_2SO_4$. Prismen. F: 196°. — $2C_{13}H_{16}ON_2S + 2HCl + PtCl_4$. Orangeroter, krystallinischer Niederschlag. F: 220° (Zers.). — **Pikrat** $C_{13}H_{16}ON_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 152° (Zers.).

4. 5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-oxymethyl-4-äthyl-pyrazolin, 3(bezw. 5)-Oxymethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_6H_{10}O_2N_2$ =

$\frac{C_2H_5\cdot HC——C\cdot CH_2\cdot OH}{OC\cdot NH\cdot N}$ bezw. $\frac{C_2H_5\cdot C═══C\cdot CH_2\cdot OH}{OC\cdot NH\cdot NH}$.

3(bezw. 5)-Äthoxymethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_8H_{14}O_2N_2$ = $\frac{C_2H_5\cdot HC——C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5}{OC\cdot NH\cdot N}$ bezw. $\frac{C_2H_5\cdot C═══C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5}{OC\cdot NH\cdot NH}$. *B.* Aus γ-Äthoxy-α-äthyl-acetessigsäureäthylester beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in Alkohol im Rohr auf dem Wasserbad (SOMMELET, *Bl.* [4] **9**, 36). — Prismen (aus Wasser). F: 99—99,5°.

2-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-3-oxymethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{15}O_4N_3$ = $\frac{C_2H_5\cdot C═══════C\cdot CH_2\cdot OH}{OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-3-brommethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) (S. 227) beim Erhitzen mit Wasser auf 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 217558; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 960). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169—170°.

2-Methyl-1-[4-amino-phenyl]-3-oxymethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) $C_{13}H_{17}O_2N_3$ = $\frac{C_2H_5\cdot C═══════C\cdot CH_2\cdot OH}{OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Bei der Reduktion der vorhergehenden Verbindung mit Zinn und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 217558; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 960). — Prismen (aus Wasser). F: 244—245°. Schwer löslich in Benzol, Chloroform und Essigester.

2-Methyl-1-[4-dimethylamino-phenyl]-3-oxymethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) $C_{15}H_{21}O_2N_3$ = $\frac{C_2H_5\cdot C═══════C\cdot CH_2\cdot OH}{OC\cdot N[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 90—100° (Höchster Farbw., D. R. P. 217558; *C.* **1910** I, 587; *Frdl.* **9**, 960). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 183—184°.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_4O_2N_2$.

1. *5-Oxy-2-oxo-dihydropyrimidin, 5-Oxy-pyrimidon-(2)* $C_4H_4O_2N_2$ = $HO\cdot C<\frac{CH=N}{CH\cdot NH}>CO$.

5-Äthoxy-2-thion-dihydropyrimidin bezw. **5-Äthoxy-2-mercapto-pyrimidin** $C_6H_8ON_2S$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C<\frac{CH=N}{CH\cdot NH}>CS$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C<\frac{CH:N}{CH\cdot N}>C\cdot SH$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 2-Chlor-5-äthoxy-pyrimidin mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol auf dem Wasserbad (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **37**, 2160). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 192—193°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther; löslich in Alkalilauge, unlöslich in Salzsäure. — Gibt beim Erhitzen mit Äthylbromid in alkoh. Kalilauge 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin (S. 146). Beim Kochen mit Chloressigsäure in Wasser entsteht S-[5-Äthoxy-pyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure (S. 146).

2. *2-Oxy-4-oxo-dihydropyrimidin, 2-Oxy-pyrimidon-(4) (Uracil)* $C_4H_4O_2N_2 = HC{<}{CO\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot OH$ bezw. $HC{<}{CO—N \atop CH\cdot NH}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidin, S. 312.

2-Methylmercapto-pyrimidon-(4) bezw. **4-Oxy-2-methylmercapto-pyrimidin** $C_5H_6ON_2S = HC{<}{CO\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $HC{<}{C(OH):N \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 8)*. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Trimethylendiamin, Methylmercaptan und Ammoniak (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1857). Wird durch Natriumamalgam in Wasser nicht angegriffen (JOHN., JOY., *Am. Soc.* **38**, 1857). Beim Behandeln mit Brom in Eisessig entsteht 5-Brom-2-methylmercapto-pyrimidon-(4) (JOHN., JOY., *Am. Soc.* **38**, 1564).

2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4) bezw. **4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin** $C_6H_8ON_2S = HC{<}{CO\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $HC{<}{C(OH):N \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 8)*. Liefert beim Kochen mit Chloressigsäure in Wasser Uracil und Äthylmercaptan (JOHNSON, HILL, *Am. Soc.* **36**, 372). Das Silbersalz gibt beim Kochen mit Acetobromglucose in trocknem Xylol 2-Äthyl-thiouracil-[tetraacetyl-glucosid] (Syst. No. 4750 C) (E. FISCHER, *B.* **47**, 1392). — $AgC_6H_7ON_2S$. Nadeln (F.).

2-Benzylmercapto-pyrimidon-(4) bezw. **4-Oxy-2-benzylmercapto-pyrimidin** $C_{11}H_{10}ON_2S = HC{<}{CO\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $HC{<}{C(OH):N \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 9)*. Zur Bildung aus 2-Thio-uracil und Benzylchlorid vgl. JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1390. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid 4-Chlor-2-benzylmercapto-pyrimidin (S. 106).

S-[4-Oxo-dihydropyrimidyl-(2)]-thioglykolsäureäthylester bezw. **S-[4-Oxy-pyrimidyl-(2)]-thioglykolsäureäthylester** $C_8H_{10}O_3N_2S = HC{<}{CO\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HC{<}{C(OH):N \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes des 2-Thio-uracils mit Chloressigester auf dem Wasserbad (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **46**, 350). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 155°. — Gibt beim Behandeln mit Ameisensäureester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung β-Oxy-α-[4-oxy-pyrimidyl-(2)-mercapto]-acrylsäureäthylester (s. u.), mit Oxalester und Natriumäthylat-Lösung [4-Oxy-pyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäurediäthylester (s. u.).

[4-Oxo-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-brenztraubensäure bezw. **[4-Oxy-pyrimidyl-(2)-mercapto]-brenztraubensäure** $C_7H_6O_4N_2S = HC{<}{CO\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $HC{<}{C(OH):N \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen von [4-Oxy-pyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäurediäthylester (s. u.) mit konz. Salzsäure (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **46**, 352). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich bei 190—195° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 200—201°.

[4-Oxo-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-malonaldehydsäureäthylester bezw. **β-Oxy-α-[4-oxy-pyrimidyl-(2)-mercapto]-acrylsäureäthylester** $C_9H_{10}O_4N_2S = HC{<}{CO\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot CH(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HC{<}{C(OH):N \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus S-[4-Oxo-dihydropyrimidyl-(2)]-thioglykolsäureäthylester (s. o.) und Ameisensäureester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **46**, 351). — Prismen (aus Alkohol). F: 138—140° (unter Aufschäumen). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Gibt mit Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung [4-Oxo-dihydropyrimidyl-(2)]-[4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidyl-(5)]-sulfid (S. 486).

[4-Oxo-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäurediäthylester bezw. **[4-Oxy-pyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäurediäthylester** $C_{12}H_{14}O_6N_2S = HC{<}{CO\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HC{<}{C(OH):N \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus S-[4-Oxo-dihydropyrimidyl-(2)]-thioglykolsäureäthylester (s. o.) und Oxalester in Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **46**, 352). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171°. — Gibt beim Erhitzen mit Kalilauge auf 100° Uracil. Beim Eindampfen mit konz. Salzsäure erhält man [4-Oxo-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-brenztraubensäure (s. o.). Beim Erhitzen mit Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad entsteht wahrscheinlich [4-Oxo-dihydropyrimidyl-(2)]-[4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidyl-(5)]-sulfid (S. 486).

2-Äthylmercapto-4-methylimino-dihydropyrimidin bezw. **2-Äthylmercapto-4-methylamino-pyrimidin** $C_7H_{11}N_3S = HC{<}\begin{matrix}C(:N\cdot CH_3)\cdot NH\\ CH\text{———}N\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $HC{<}\begin{matrix}C(NH\cdot CH_3):N\\ CH\text{———}N\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin (*Hptw. Bd. XXIII, S. 371*) mit wäßr. Methylamin im Rohr auf 100° (JOHNS, *J. biol. Chem.* **9**, 163). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 55°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; leicht löslich in 20%iger Salzsäure. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 2-Oxo-4-methylimino-tetrahydropyrimidin (S. 313).

2-Äthylmercapto-4-äthylimino-dihydropyrimidin bezw. **2-Äthylmercapto-4-äthylamino-pyrimidin** $C_8H_{13}N_3S = HC{<}\begin{matrix}C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH\\ CH\text{———}N\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $HC{<}\begin{matrix}C(NH\cdot C_2H_5):N\\ CH\text{———}N\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin mit 33%iger wäßriger Äthylamin-Lösung im Rohr auf 100° (JOHNS, HENDRIX, *J. biol. Chem.* **19**, 27). — Öl. Kp_{11}: 199,5°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Oxo-4-äthylimino-tetrahydropyrimidin (S. 313).

3-Methyl-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) $C_7H_{10}ON_2S = HC{<}\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\\ CH\text{——}N\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ (*S. 10*). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Amino-3-methylamino-propan (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1859).

1-Benzyl-2-benzylmercapto-pyrimidon-(4) $C_{18}H_{16}ON_2S = HC{<}\begin{matrix}CO\text{————}N\\ CH\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von 2-Thiouracil mit Benzylchlorid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad, neben 2-Benzylmercapto-pyrimidon-(4) (S. 461) (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1390). — Prismen (aus Alkohol). F: 144—145°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, Alkalilauge und Säuren. — Gibt beim Einengen mit konz. Salzsäure 1-Benzyl-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin (S. 315).

5-Brom-2-methylmercapto-pyrimidon-(4) bezw. **5-Brom-4-oxy-2-methylmercapto-pyrimidin** $C_5H_5ON_2BrS = BrC{<}\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CH\text{—}N\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $BrC{<}\begin{matrix}C(OH):N\\ CH\text{—}N\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-2-methylmercapto-pyrimidin und Brom in Eisessig (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1564). — Nadeln (aus Alkohol). F: 239° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 125° 4-Chlor-5-brom-2-methylmercapto-pyrimidin (S. 106).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_6O_2N_2$.

1. ***2-Oxy-6-oxo-4-methyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-4-methyl-pyrimidon-(6) (4-Methyl-uracil)*** $C_5H_6O_2N_2 = HC{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot N\\ CO\text{—}NH\end{matrix}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, S. 326.

2-Methylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) bezw. **6-Oxy-2-methylmercapto-4-methyl-pyrimidin** $C_6H_8ON_2S = HC{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot N\\ CO\text{—}NH\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $HC{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot N\\ C(OH):N\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 15*). Gibt mit Allylbromid in Natriumäthylat-Lösung 6-Allyloxy-2-methylmercapto-4-methyl-pyrimidin (S. 147) (JOHNSON, HAGGARD, *Am. Soc.* **37**, 183).

2-Äthylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) bezw. **6-Oxy-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin** $C_7H_{10}ON_2S = HC{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot N\\ CO\text{—}NH\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $HC{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot N\\ C(OH):N\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 15*). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.3-Diamino-butan (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1858).

2-Allylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) bezw. **6-Oxy-2-allylmercapto-4-methyl-pyrimidin** $C_8H_{10}ON_2S = HC{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot N\\ CO\text{—}NH\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ bezw. $HC{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot N\\ C(OH):N\end{matrix}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Methyl-2-thio-uracils und Allylbromid in Alkohol (JOHNSON, HAGGARD,

Am. Soc. 37, 179). — Nadeln (aus Wasser). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Brom in Eisessig 5-Brom-2-[β.γ-dibrom-propylmercapto]-4-methyl-pyrimidon-(6) (S. 465). Liefert mit Allylbromid in Natriumäthylat-Lösung (nicht rein erhaltenes) 6-Allyloxy-2-allylmercapto-4-methyl-pyrimidin. Beim Erhitzen mit Äthylbromid in Natriumäthylat-Lösung erhält man ein untrennbares Gemisch von 1-Äthyl-2-allylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) und 6-Äthoxy-2-allylmercapto-4-methyl-pyrimidin. Analog reagiert Benzylchlorid.

2-Benzhydrylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) bezw. 6-Oxy-2-benzhydrylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_{18}H_{16}ON_2S = HC{<}{C(CH_3)\cdot N \atop CO{-}NH}{>}C\cdot S\cdot CH(C_6H_5)_2$ bezw. $HC{<}{C(CH_3)\cdot N \atop C(OH):N}{>}C\cdot S\cdot CH(C_6H_5)_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Methyl-2-thio-uracils und Diphenylbrommethan in Alkohol (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* 35, 1014). — Krystalle (aus Alkohol). F: 214°.

2-Acetonylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) bezw. 6-Oxy-2-acetonylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_8H_{10}O_2N_2S = HC{<}{C(CH_3)\cdot N \atop CO{-}NH}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $HC{<}{C(CH_3)\cdot N \atop C(OH):N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Methyl-2-thio-uracils und Chloraceton in Alkohol (JOHNSON, MORAN, *Am.* 48, 314). — Prismen (aus Alkohol). F: 152°. Unlöslich in Wasser, löslich in Natronlauge.

Oxim $C_8H_{11}O_2N_3S = HC{<}{C(CH_3)\cdot N \atop CO{-}NH}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Hydroxylamin in verd. Alkohol (JOHNSON, MORAN, *Am.* 48, 316). — F: ca. 162° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung der Ausgangsverbindung.

2-Phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) bezw. 6-Oxy-2-phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_{13}H_{12}O_2N_2S = HC{<}{C(CH_3)\cdot N \atop CO{-}NH}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $HC{<}{C(CH_3)\cdot N \atop C(OH):N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des 4-Methyl-2-thio-uracils mit Bromacetophenon in Alkohol auf dem Wasserbad, neben 6-Phenacyloxy-2-phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidin (JOHNSON, MORAN, *Am.* 48, 312). — Prismen (aus Alkohol). F: 175°; unlöslich in Wasser, löslich in verd. Natronlauge (J., M., *Am.* 48, 312). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Methyl-uracil und 2.5-Diphenyl-1.4-dithiin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 625) (J., M., *Am.* 48, 313; J., M., KOHMANN, *Am. Soc.* 35, 450). Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung 2-Phenacylmercapto-1.4-dimethyl-pyrimidon-(6) (S. 465), mit Äthylbromid oder Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung 6-Äthoxy-2-phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidin (S. 147); beim Erwärmen mit Benzylchlorid in Natriummethylat-Lösung erhält man 6-Methoxy-2-phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidin (S. 147) (J., M., *Am. Soc.* 37, 2595). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig auf 100° entsteht 4-Methyl-2-thio-uracil (J., M., *Am.* 48, 317). Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in kaltem Alkohol erhält man das Phenylhydrazon des 2-Phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidons-(6) (s. u.). — $NaC_{13}H_{11}O_2N_2S$. Nadeln. Zersetzt sich bei 206° unter Aufschäumen.

Oxim $C_{13}H_{13}O_2N_3S = HC{<}{C(CH_3)\cdot N \atop CO{-}NH}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Hydroxylamin in Wasser (JOHNSON, MORAN, *Am.* 48, 315). — Krystalle (aus Alkohol). F: 183° (unter Aufschäumen). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in Natronlauge. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 4-Methyl-2-thio-uracil (S. 330) und α-Phenäthylamin. Zersetzt sich teilweise bei längerem Kochen in Alkohol unter Bildung von 4-Methyl-uracil. — $C_{13}H_{13}O_2N_3S + HCl$.

Phenylhydrazon $C_{19}H_{18}ON_4S = HC{<}{C(CH_3)\cdot N \atop CO{-}NH}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) und Phenylhydrazin in Alkohol (JOHNSON, MORAN, *Am.* 48, 317). — Nadeln. F: ca. 295°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in Natronlauge. — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam 4-Methyl-2-thio-uracil.

2-p-Tolacylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) bezw. 6-Oxy-2-p-tolacylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_{14}H_{14}O_2N_2S = HC{<}{C(CH_3)\cdot N \atop CO{-}NH}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $HC{<}{C(CH_3)\cdot N \atop C(OH):N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem

Natriumsalz des 4-Methyl-2-thio-uracils und ω-Chlor-4-methyl-acetophenon in absol. Alkohol (JOHNSON, MORAN, KOHMANN, *Am. Soc.* **35**, 450). — Prismen (aus Alkohol). F: 194—195°. Gibt beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure 2.5-Di-p-tolyl-1.4-dithiin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 625).

S-[6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure bezw. S-[6-Oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure $C_7H_8O_3N_2S$ = $HC{<}\substack{C(CH_3)\cdot N\\ CO—NH}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $HC{<}\substack{C(CH_3)\cdot N\\ C(OH):N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 15)*. *B.* Beim Erwärmen von β-Oxy-α-[6-oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)-mercapto]-acrylsäureäthylester (s. u.) mit Natriumamalgam in Alkohol auf dem Wasserbad (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **46**, 358). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 192—197° unter Aufschäumen. — $K_2C_7H_6O_3N_2S$. Krystalle.

Äthylester $C_9H_{12}O_3N_2S = N_2C_5H_5O(S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)$ *(S. 15)*. F: 145—146° (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **46**, 356). Löslich in siedendem Benzol, Alkohol und Wasser. — Gibt in Natriumäthylat-Lösung mit Ameisensäureäthylester β-Oxy-α-[6-oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)-mercapto]-acrylsäureäthylester (s. u.), mit Oxalsäurediäthylester [6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäure-diäthylester (S. 465).

[6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-brenztraubensäure bezw. [6-Oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)-mercapto]-brenztraubensäure $C_8H_8O_4N_2S$ = $HC{<}\substack{C(CH_3)\cdot N\\ CO—NH}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $HC{<}\substack{C(CH_3)\cdot N\\ C(OH):N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei mehrmaligem Verdampfen von [6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäure-diäthylester (S. 465) mit konz. Salzsäure (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **48**, 286). — Prismen (aus Wasser). F: 210—212° (unter Aufbrausen). Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. — Gibt mit Hydroxylamin in alkal. Lösung 6-Oxo-2-oximino-4-methyl-tetrahydropyrimidin (S. 326) und β-Mercapto-α-oximino-propionsäure.

Oxim $C_8H_9O_4N_3S$ = $HC{<}\substack{C(CH_3)\cdot N\\ CO—NH}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von [6-Oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäure (s. u.) und Hydroxylamin in Natronlauge und Behandeln des Natriumsalzes mit Salzsäure (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **48**, 289). — Prismen (aus Alkohol). F: 160—161° (unter Aufschäumen). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei ca. 150°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure 4-Methyl-uracil. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ameisensäure entsteht 4-Methyl-2-thio-uracil. — Natriumsalz. Nadeln. Zersetzt sich bei 195—200° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser.

[6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-malonaldehydsäureäthylester bezw. β-Oxy-α-[6-oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)-mercapto]-acrylsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_4N_2S$ = $HC{<}\substack{C(CH_3)\cdot N\\ CO—NH}{>}C\cdot S\cdot CH(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HC{<}\substack{C(CH_3)\cdot N\\ C(OH):N}{>}C\cdot S\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus S-[6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)]-thioglykolsäureäthylester (s. o.) und Ameisensäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **46**, 357). — Prismen (aus Alkohol). F: 106—108°. — Gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam in Alkohol auf dem Wasserbad S-[6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure (s. o.). Beim Erwärmen mit Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung entsteht [6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)]-[4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidyl-(5)]-sulfid (S. 486).

[6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäure bezw. [6-Oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäure $C_9H_8O_6N_2S$ = $HC{<}\substack{C(CH_3)\cdot N\\ CO—NH}{>}C\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $HC{<}\substack{C(CH_3)\cdot N\\ C(OH):N}{>}C\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Diäthylester (S. 465) beim Eindampfen mit konz. Salzsäure (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **48**, 286). — Prismen (aus Alkohol). F: 159—161° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, unlöslich in Chloroform. — Gibt beim Behandeln mit Hydroxylamin und Natronlauge je nach den Mengenverhältnissen β-Mercapto-α-oximino-propionsäure, 6-Oxo-2-oximino-4-methyl-tetrahydropyrimidin und die Oxime der [6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-brenztraubensäure und der [6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäure.

Oxim der [6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäure $C_9H_9O_6N_3S$ = $HC{<}\substack{C(CH_3)\cdot N\\ CO—NH}{>}C\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht bei längerer Einw. von Hydroxylamin auf die Säure in alkal. Lösung (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **48**, 290). Die freie Säure entsteht im Gemisch mit dem

Oxim der [6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-brenztraubensäure beim Behandeln des Dinatriumsalzes mit verd. Salzsäure. — $Na_2C_9H_7O_6N_3S$. Pulver. Zersetzt sich bei ca. 200° unter Aufschäumen. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

[6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäure-diäthylester $C_{13}H_{18}O_6N_2S = HC{<}^{C(CH_3)\cdot N}_{CO-NH}{>}C\cdot S\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus S-[6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure-äthylester (S. 464) und Oxalsäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung; man zersetzt das Natriumsalz mit Essigsäure (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **46**, 359; **48**, 285). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 140°. — Gibt bei mehrmaligem Verdampfen mit konz. Salzsäure [6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-brenztraubensäure (S. 464) (J., SH., *Am.* **48**, 286). Beim Behandeln mit Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung entsteht die Verbindung $C_{10}H_8O_2N_4S_2$ (Formel I oder II; Syst. No. 4698) (J., SH., *Am.* **46**, 360).

I. HN—CO N—CO / SC C—S—C CH / HN—C—CO—N—C·CH₃

II. HN—CO N—C·CH₃ / SC C—S—C CH / HN—C—CO—N—CO

2-Äthylmercapto-6-methylimino-4-methyl-dihydropyrimidin bezw. **2-Äthylmercapto-6-methylamino-4-methyl-pyrimidin** $C_8H_{13}N_3S = HC{<}^{C(CH_3)-N}_{C(:N\cdot CH_3)\cdot NH}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $HC{<}^{C(CH_3)-N}_{C(NH\cdot CH_3):N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Chlor-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin (S. 106) und Methylamin in Wasser im Rohr bei 100° (JOHNS, *J. biol. Chem.* **11**, 395). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in konz. Salzsäure. — Gibt beim Eindampfen mit konz. Salzsäure 2-Oxo-6-methylimino-4-methyl-tetrahydropyrimidin (S. 326).

2-Äthylmercapto-6-äthylimino-4-methyl-dihydropyrimidin bezw. **2-Äthylmercapto-6-äthylamino-4-methyl-pyrimidin** $C_9H_{15}N_3S = HC{<}^{C(CH_3)-N}_{C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $HC{<}^{C(CH_3)-N}_{C(NH\cdot C_2H_5):N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JOHNS, BAUMANN, *J. biol. Chem.* **15**, 121). — Prismen (aus Ligroin). F: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und siedendem Ligroin, schwer in Wasser; löslich in verd. Säuren, fast unlöslich in verd. Alkalilauge. — Liefert beim Eindampfen mit konz. Salzsäure 2-Oxo-6-äthylimino-4-methyl-tetrahydropyrimidin.

2-Äthylmercapto-1.4-dimethyl-pyrimidon-(6) $C_8H_{12}ON_2S = HC{<}^{C(CH_3)-N}_{CO\cdot N(CH_3)}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Äthylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1859). — Prismen (aus Äther). F: 63—64°. Löslich in Äther, Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser, Alkalilauge und verd. Säuren. — Beim Behandeln mit konz. Salzsäure erhält man 1.4-Dimethyl-uracil. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-Amino-1-methylamino-butan.

2-Allylmercapto-1.4-dimethyl-pyrimidon-(6) $C_9H_{12}ON_2S = HC{<}^{C(CH_3)-N}_{CO\cdot N(CH_3)}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 6-Oxy-2-allylmercapto-4-methyl-pyrimidins (S. 462) und Methyljodid in Alkohol (JOHNSON, HAGGARD, *Am. Soc.* **37**, 180). — Tafeln (aus Äther). F: 43°. Sehr leicht löslich in Ligroin, Essigester, Chloroform und Benzol. — Gibt beim Behandeln mit siedender Salzsäure 1.4-Dimethyl-uracil.

2-Phenacylmercapto-1.4-dimethyl-pyrimidon-(6) $C_{14}H_{14}O_2N_2S = HC{<}^{C(CH_3)-N}_{CO\cdot N(CH_3)}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenacylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) mit Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, MORAN, *Am. Soc.* **37**, 2595). — Prismen (aus Alkohol). F: 155°. — Gibt beim Kochen mit siedender konzentrierter Salzsäure 1.4-Dimethyl-uracil und 2.5-Diphenyl-1.4-dithiin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 625).

5-Brom-2-[β.γ-dibrom-propylmercapto]-4-methyl-pyrimidon-(6) bezw. **5-Brom-6-oxy-2-[β.γ-dibrom-propylmercapto]-4-methyl-pyrimidin** $C_8H_9ON_2Br_3S = BrC{<}^{C(CH_3)\cdot N}_{CO-NH}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ bezw. $BrC{<}^{C(CH_3)\cdot N}_{C(OH):N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Allylmercapto-4-methyl-pyrimidon-(6) (S. 462) und Brom in Eisessig (JOHNSON, HAGGARD, *Am. Soc.* **37**, 181). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—165° (Zers.).

2. ***4-Oxy-2-oxo-5-methyl-dihydropyrimidin, 4-Oxy-5-methyl-pyrimidon-(2) (5-Methyl-uracil)*** $C_5H_6O_2N_2 = CH_3\cdot C{<}{C(OH):N \atop CH—NH}{>}CO$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-5-methyl-tetrahydropyrimidin, S. 330.

4-Methylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(2) bezw. **2-Oxy-4-methylmercapto-5-methyl-pyrimidin** $C_6H_8ON_2S = CH_3\cdot C{<}{C(S\cdot CH_3):N \atop CH—NH}{>}CO$ bezw. $CH_3\cdot C{<}{C(S\cdot CH_3):N \atop CH—N}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Oxo-4-thion-5-methyl-tetrahydropyrimidin und Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* **43**, 34). — Hellgelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 205—211°. Leicht löslich in heißem Wasser.

4-Methylmercapto-1.5-dimethyl-pyrimidon-(2) $C_7H_{10}ON_2S = CH_3\cdot C{<}{C(S\cdot CH_3):N \atop CH\cdot N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* **43**, 35). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). F: 83°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser und Benzol. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 3-Methyl-thymin (S. 330).

3. ***2-Oxy-4-oxo-5-methyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-5-methyl-pyrimidon-(4) (5-Methyl-uracil)*** $C_5H_6O_2N_2 = CH_3\cdot C{<}{CO\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-5-methyl-tetrahydropyrimidin, S. 330.

2-Äthylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(4) bezw. **4-Oxy-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin** $C_7H_{10}ON_2S = CH_3\cdot C{<}{CO\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C{<}{C(OH):N \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 16)*. Zur Darstellung aus Natrium-α-formyl-propionsäure-äthylester und bromwasserstoffsaurem S-Äthyl-isothioharnstoff nach WHEELER, JOHNSON (*Am.* **31**, 595) vgl. a. WH., MCFARLAND, *Am.* **43**, 23. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.3-Diamino-2-methyl-propan (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1858).

2-Benzylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(4) bezw. **4-Oxy-2-benzylmercapto-5-methyl-pyrimidin** $C_{12}H_{12}ON_2S = CH_3\cdot C{<}{CO\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C{<}{C(OH):N \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 4-Oxo-2-thion-5-methyl-tetrahydropyrimidins (S. 330) und Benzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* **43**, 32). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204—205°.

2-Äthylmercapto-5-methyl-thiopyrimidon-(4) bezw. **4-Mercapto-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin** $C_7H_{10}N_2S_2 = CH_3\cdot C{<}{CS\cdot NH \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C{<}{C(SH):N \atop CH—N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 18)*. *B.* Aus 4-Chlor-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin und Kaliumhydrosulfid in Alkohol (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* **43**, 32). — Prismatische Nadeln oder Platten (aus Alkohol). F: 181°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. — Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff bei 215° 2.6-Dithio-thymin (S. 331). Beim Erhitzen mit Salzsäure (1 Tl. konz. Säure + 1 Tl. Wasser) entsteht 6-Thio-thymin (S. 330), beim Kochen mit konz. Salzsäure erhält man Thymin (S. 330).

3. **2-Oxy-6-oxo-4-methyl-5-äthyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-4-methyl-5-äthyl-pyrimidon-(6) (4-Methyl-5-äthyl-uracil)** $C_7H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot C{<}{C(CH_3)\cdot N \atop CO—NH}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-methyl-5-äthyl-tetrahydropyrimidin, S. 338.

2-Äthylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidon-(6) bezw. **6-Oxy-2-äthylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin** $C_9H_{14}ON_2S = C_2H_5\cdot C{<}{C(CH_3)\cdot N \atop CO—NH}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot C{<}{C(CH_3)\cdot N \atop C(OH):N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Natriumsalz des 6-Oxo-2-thion-4-methyl-5-äthyl-tetrahydropyrimidins (S. 338) und überschüssigem

Äthylbromid in Alkohol (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* 35, 1010). — Krystalle (aus Wasser). F: 138°. — Gibt bei längerem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 6-Chlor-2-äthylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin. Beim Kochen mit Chloressigsäure in Wasser entsteht 4-Methyl-5-äthyl-uracil.

2-Benzylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidon-(6) bezw. 6-Oxy-2-benzylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin $C_{14}H_{16}ON_2S = C_2H_5\cdot C<\begin{smallmatrix}C(CH_3)\cdot N\\CO—NH\end{smallmatrix}>C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot C<\begin{smallmatrix}C(CH_3)\cdot N\\C(OH):N\end{smallmatrix}>C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxo-2-thion-4-methyl-5-äthyl-tetrahydropyrimidin mit Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* 35, 1010). — Krystalle (aus Wasser). F: 160°.

2-Äthylmercapto-6-imino-4-methyl-5-äthyl-dihydropyrimidin bezw. 2-Äthylmercapto-6-amino-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin $C_9H_{15}N_3S$ = $C_2H_5\cdot C<\begin{smallmatrix}C(CH_3)——N\\C(:NH)\cdot NH\end{smallmatrix}>C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot C<\begin{smallmatrix}C(CH_3)\cdot N\\C(NH_2):N\end{smallmatrix}>C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2-äthylmercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin mit alkoh. Ammoniak auf 140—150° (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* 35, 1012). — Krystalle (aus Essigester). F: 89—91°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure entsteht salzsaures 4-Methyl-5-äthyl-cytosin.

4. **6-Oxy-4-oxo-2-methyl-5.5-diäthyl-dihydropyrimidin** $C_9H_{14}O_2N_2$ = $(C_2H_5)_2C<\begin{smallmatrix}CO——N\\C(OH):N\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 4.6-Dioxo-2-methyl-5.5-diäthyl-tetrahydropyrimidin, S. 340.

5. **4-Oxy-2-oxo-4.5-dihydro-[bornyleno-2′.3′:4.5-imidazolin], 4-Oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2′.3′:4.5-imidazolon-(2)], Pseudo-{[campheryl-(3)]-harnstoff}** $C_{11}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l}H_2C—C(CH_3)—C(OH)—NH\\ \quad\;\; |\quad C(CH_3)_2 \quad |\qquad\qquad >CO\\ H_2C—CH——CH——NH\end{array}$$

1-Amino-4-oxy-4.5-dihydro-[bornyleno-2′.3′;4.5-imidazolon-(2)], Pseudo-{2-[campheryl-(3)]-semicarbazid} $C_{11}H_{19}O_2N_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C(OH)—NH\\CH\cdot N(NH_2)\end{smallmatrix}>CO$ *(S. 22).* Das Nitrat liefert beim Erwärmen mit p-Azido-benzaldehyd in Wasser (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 145) eine Verbindung $C_{25}H_{25}O_3N_9$ (FORSTER, JUDD, *Soc.* 97, 261).

Verbindung $C_{25}H_{25}O_3N_9$. *B.* s. o. — Gelbliche Prismen (aus wäßr. Aceton). Bräunt sich bei ca. 200°, ist aber bis 250° nicht geschmolzen (FORSTER, JUDD, *Soc.* 97, 261). $[\alpha]_D$: +556,3° (Chloroform; c = 0,7), +24° (Pyridin; c = 1).

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_2$.

1. **2-Oxy-4-formyl-pyrimidin, 2-Oxy-pyrimidin-aldehyd-(4)** $C_5H_4O_2N_2$, Formel I.

6-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-aldehyd-(4) $C_7H_7ON_2ClS$, Formel II. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-pyrimidon-(6)-aldehyd-(4)-diäthylacetal durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid bis auf 80° und Eintragen des Reaktionsprodukts in kaltes Wasser (JOHNSON, MIKESKA, *Am. Soc.* 41, 813). — Kp_{10}: 138—139°. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak unter Druck 2-Äthylmercapto-6-amino-pyrimidin-aldehyd-(4)-imid (S. 492) und die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3832).

I. (CHO; N; N; OH) II. (CHO; N; N; Cl; $S\cdot C_2H_5$)

$$\begin{array}{l}\quad\;\; N{=}C—N\\ C_2H_5\cdot S\cdot C\quad CH\quad \|\\ \quad\;\; N—C—CH\end{array}$$

Anil $C_{13}H_{12}N_3ClS = N_2C_4HCl(S\cdot C_2H_5)\cdot CH{:}N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-aldehyd-(4) und Anilin bei Zimmertemperatur (JOHNSON, MIKESKA, *Am. Soc.* 41, 814). — Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 85°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Phenylhydrazon $C_{13}H_{13}N_4ClS = N_2C_4HCl(S\cdot C_2H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-aldehyd-(4) und Phenylhydrazin in Äther (JOHNSON, MIKESKA, *Am. Soc.* **41**, 814). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 147°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2. **2-Oxy-6-oxo-4-methyl-5-allyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-4-methyl-5-allyl-pyrimidon-(6) (4-Methyl-5-allyl-uracil)** $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{smallmatrix}C(CH_3)\cdot N\\ CO\text{—}NH\end{smallmatrix}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-methyl-5-allyl-tetrahydropyrimidin, S. 341.

2-Methylmercapto-4-methyl-5-allyl-pyrimidon-(6) bezw. 6-Oxy-2-methylmercapto-4-methyl-5-allyl-pyrimidin $C_9H_{12}ON_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{smallmatrix}C(CH_3)\cdot N\\ CO\text{—}NH\end{smallmatrix}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{smallmatrix}C(CH_3)\cdot N\\ C(OH):N\end{smallmatrix}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methyl-5-allyl-2-thio-uracil (S. 342) mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, HILL, *Am. Soc.* **36**, 369). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 189—191°. Unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 2.6-Dioxo-4-methyl-5-[β-chlor-propyl]-tetrahydropyrimidin. Liefert beim Behandeln mit Chloressigsäure in heißem Wasser 4-Methyl-5-allyl-uracil (S. 341).

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_2$.

1. **5-Oxy-2-oxo-benzimidazolin, 5-Oxy-benzimidazolon** $C_7H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO·C₆H₃<NH/NH>CO]

5-Äthoxy-benzimidazolon $C_9H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}NH\\ NH\end{smallmatrix}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen (*S. 25*). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 3-Nitro-4-lactylamino-phenetol (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 187) bei Gegenwart von Zinnchlorür in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 20). Aus [3-Äthoxy-6-lactylamino-phenyl]-harnstoff (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 210) beim Erhitzen auf ca. 160° oder beim Kochen mit Wasser oder verd. Essigsäure (MARON, BLOCH, *B.* **47**, 721). Beim Erhitzen von [3-Äthoxy-6-acetamino-phenyl]-harnstoff (s. die Nachträge am Schluß dieses Bandes) (M., B.). — F: 264—266° (M., B.), 263° (E.). Sublimiert von 130° an (E.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol (E.).

1.3-Diacetyl-5-äthoxy-benzimidazolon $C_{13}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}N(CO\cdot CH_3)\\ N(CO\cdot CH_3)\end{smallmatrix}{>}CO$. *B.* Durch Kochen von 5-Äthoxy-benzimidazolon mit Acetanhydrid (ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 21). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol.

2. **7-Oxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin bezw. 2.7-Dioxy-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-chinoxalin** $C_8H_8O_2N_2$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.*

[Formeln: I. HO·C₆H₃<NH·CH₂ / NH·CO>; II. HO·C₆H₃<NH·CH₂ / N=C·OH>; III. HO·C₆H₃<NH·CH / NH·C·OH>]

Durch Diazotieren von 7-Amino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin mit Natriumnitrit in heißer salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung (WALDMANN, *J. pr.* [2] **91**, 199). — Rotbrauner, flockiger Niederschlag. Verändert sich in trocknem Zustand nicht bis 305°. In heißem Wasser mit gelber Farbe etwas löslich, unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Essigester. Löslich in Natronlauge (mit rotgelber Farbe) und in heißer Soda-Lösung. Löst sich etwas in kalter konzentrierter oder heißer verdünnter Salzsäure mit rotvioletter Farbe. — Wird durch Bromwasser nicht verändert. Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

4-Lactyl-7-äthoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin $C_{13}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 211.

[Formel: C₂H₅·O·C₆H₃<N(CO·CH(OH)·CH₃)·CH₂ / NH·CO>]

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

1. 2-Oxy-4-oxo-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin, 2-Oxy-chinazolon-(4), N.N'-Benzoylen-isoharnstoff $C_8H_6O_2N_2$, Formel I bezw. II, ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-tetrahydrochinazolin, S. 343.

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ N{=}C\cdot OH\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\\ NH\cdot C\cdot OH\end{matrix}$

2-Methoxy-chinazolon-(4) $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ N{=}C\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\\ NH\cdot C\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von Anthranilsäureäthylester mit Oxalsäure-iminomethyläther-nitril und Kupferchlorür auf 80° (McKee, *J. pr.* [2] **84**, 823). — Krystalle. F: 231—232° (korr.; Zers.). Löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen. — Gibt beim Erhitzen auf 100° oder beim Erhitzen mit Salzsäure N.N'-Benzoylen-harnstoff.

2-Äthoxy-chinazolon-(4) $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ N{=}C\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO{-}N\\ NH\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$ *(S. 28)*. *B.* Durch Erhitzen von Anthranilsäuremethylester oder -äthylester mit Oxalsäure-iminoäthyläther-nitril und etwas Kupferchlorür (Finger, Zeh, *J. pr.* [2] **81**, 468; vgl. F., Günzler, *J. pr.* [2] **83**, 198; McKee, *J. pr.* [2] **84**, 821). — F: 176° (F., Z.), 178,5° (korr.) (McK.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Äther (F., Z.). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen (McK.). — Beim Kochen mit verd. Salzsäure, beim Auflösen in warmer konzentrierter Schwefelsäure, beim Erhitzen des Hydrochlorids bezw. Hydrojodids auf 200—220° und beim Kochen dieser Salze mit Alkohol oder Eisessig entsteht N.N'-Benzoylen-harnstoff (F., Z.). — $C_{10}H_{10}O_2N_2+HCl$. Krystallpulver (F., Z.).

3-Methyl-2-äthoxy-chinazolon-(4) $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot CH_3\\ N{=}C\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. Finger, Günzler, *J. pr.* [2] **83**, 199; McKee, *J. pr.* [2] **84**, 821. — *B.* Durch Behandeln von 2-Äthoxy-chinazolon-(4) mit Dimethylsulfat und Natriumäthylat-Lösung (Finger, *J. pr.* [2] **81**, 471). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 77,5° (F.). Unzersetzt destillierbar (F.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform (F.). — Das Monohydrochlorid gibt beim Erhitzen auf ca. 100°, beim Erhitzen der wäßr. Lösung oder beim Aufbewahren der Lösung in Chloroform 3-Methyl-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin (F.). — $C_{11}H_{12}O_2N_2+HCl$. Pulver. Leicht löslich in Chloroform (F.). — $C_{11}H_{12}O_2N_2+2HCl$. Nadeln. Unbeständig (F.).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_8O_2N_2$.

1. *5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-[2-oxy-phenyl]-pyrazolin, 3(bezw. 5)-[2-Oxy-phenyl]-pyrazolon-(5 bezw. 3)* $C_9H_8O_2N_2 = \begin{matrix}H_2C{-}C\cdot C_6H_4\cdot OH\\ OC\cdot NH\cdot N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC{=}C\cdot C_6H_4\cdot OH\\ OC\cdot NH\cdot NH\end{matrix}$.

1-Phenyl-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix}H_2C{-}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 30)*. *B.* Aus 2-Methoxy-benzoylessigsäure-methylester und Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure (Wahl, Silberzweig, *C. r.* **150**, 539; *Bl.* [4] **11**, 62). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°.

1-[4-Nitro-phenyl]-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{13}O_4N_3 = \begin{matrix}H_2C{-}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Wahl, Silberzweig, *C. r.* **150**, 539; *Bl.* [4] **11**, 63). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 217—218°.

2. *5 (bezw. 3) - Oxo - 3 (bezw. 5) - [3 - oxy - phenyl] - pyrazolin, 3 (bezw. 5)- [3-Oxy-phenyl]-pyrazolon-(5 bezw. 3)* $C_9H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ OC \cdot NH \cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & = & C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ OC \cdot NH \cdot NH \end{matrix}$.

1 - Phenyl - 3 - [3 - methoxy - phenyl] - pyrazolon - (5) $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Methoxy-benzoyl-essigsäure-methylester und Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure (WAHL, SILBERZWEIG, *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 64). — Gelbliche Krystalle. F: 124°.

3. *5 (bezw. 3) - Oxo - 3 (bezw. 5) - [4 - oxy - phenyl] - pyrazolin, 3 (bezw. 5)- [4-Oxy-phenyl]-pyrazolon-(5 bezw. 3)* $C_9H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ OC \cdot NH \cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & = & C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ OC \cdot NH \cdot NH \end{matrix}$.

1 - Phenyl - 3 - [4 - methoxy - phenyl] - pyrazolon - (5) $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Anisoylessigsäuremethyl-ester und Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure (WAHL, SILBERZWEIG, *C. r.* **150**, 540; *Bl.* [4] **11**, 67). — Gelbe Krystalle. F: 137—138°.

1 - [4 - Nitro - phenyl] - 3 - [4 - methoxy - phenyl] - pyrazolon - (5) $C_{16}H_{13}O_4N_3$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 67). — Braune Krystalle. F: 204—205°.

1 - Phenyl - 3 - [4 - äthoxy - phenyl] - pyrazolon - (5) - imid bezw. 1-Phenyl-5-amino-3-[4-äthoxy-phenyl]-pyrazol $C_{17}H_{17}ON_3$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \\ HN{:}C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & — & C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \\ H_2N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus β-Imino-β-[4-äthoxy-phenyl]-propionsäurenitril (Ergw. Bd. X, S. 462) und Phenylhydrazinacetat in Alkohol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 184). — Prismen (aus Alkohol). F: 188°.

4. *7 - Oxy - 4 - oxo - 2 - methyl - 3.4 (bezw. 1.4) - dihydro-chinazolin, 7-Oxy-2 - methyl - chinazolon - (4)* bezw. *4.7-Dioxy-2-methyl-chinazolin* $C_9H_8O_2N_2$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Durch Behandeln von 7-Amino-2-methyl-chinazolon-(4)

I. HO·C_6H_3<$\begin{matrix} CO — NH \\ N = C \cdot CH_3 \end{matrix}$ II. HO·C_6H_3<$\begin{matrix} CO — N \\ NH — C \cdot CH_3 \end{matrix}$ III. HO·C_6H_3<$\begin{matrix} C(OH) = N \\ N = C \cdot CH_3 \end{matrix}$

mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure und Kochen der erhaltenen Diazo-Lösung (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1304). — Hellbraunes Pulver. Schmilzt nicht bis 345°. Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, löslich in der Wärme in Alkohol, Isoamylalkohol, Anilin, Nitrobenzol und verd. Essigsäure. Löslich in Kalilauge mit roter Farbe; wird aus der Lösung durch Essigsäure, aber nicht durch Kohlendioxyd gefällt.

7 - Acetoxy - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{11}H_{10}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3$<$\begin{matrix} CO \cdot NH \\ N = C \cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen von 7-Oxy-2-methyl-chinazolon-(4) mit Acetanhydrid (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1305). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 266° (korr.).

3. 5(bezw. 3) - Oxo - 3(bezw. 5) - oxymethyl - 4 - phenyl - pyrazolin, 3(bezw. 5)- Oxymethyl - 4 - phenyl - pyrazolon - (5) $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC & — & C \cdot CH_2 \cdot OH \\ OC \cdot NH \cdot N \end{matrix}$

bezw. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C & = & C \cdot CH_2 \cdot OH \\ OC \cdot NH \cdot NH \end{matrix}$.

5-Phenoxymethyl-1.4-diphenyl-pyrazolon-(3) $C_{22}H_{18}O_2N_2$ =
$C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$
$OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_5$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus γ-Phenoxy-α-phenyl-acetessigsäureamid und Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 177). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Löslich in Natronlauge, Soda-Lösung und Natriumdicarbonat-Lösung. — $AgC_{22}H_{17}O_2N_2$.

3-Phenoxymethyl-1.4-diphenyl-pyrazolon-(5)-imid bezw. **5-Amino-3-phenoxymethyl-1.4-diphenyl-pyrazol** $C_{22}H_{19}ON_3$ =
$C_6H_5\cdot HC{-\!-}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$
$HN:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
bezw.
$C_6H_5\cdot C{-\!-}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$
$H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus γ-Phenoxy-α-phenyl-acetessigsäurenitril und Phenylhydrazin in siedendem Eisessig (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 174). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120—121°. Unlöslich in Alkalilaugen. — $2C_{22}H_{19}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 192° (Zers.). — **Pikrat** $C_{22}H_{19}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Säulen (aus Alkohol). F: 163°.

3-Phenoxymethyl-1.4-diphenyl-pyrazolon-(5)-acetimid $C_{24}H_{21}O_2N_3$ =
$C_6H_5\cdot HC{-\!-}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$
$CH_3\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 3-Phenoxymethyl-1.4-diphenyl-pyrazolon-(5)-imid mit Acetanhydrid (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 174). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174—175°.

3-Phenoxymethyl-1.4-diphenyl-pyrazolon-(5)-benzimid $C_{29}H_{23}O_2N_3$ =
$C_6H_5\cdot HC{-\!-}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$
$C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Phenoxymethyl-1.4-diphenyl-pyrazolon-(5)-imid und Benzoesäureanhydrid bei 200° (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 174). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163—169°.

1-Phenyl-5-phenoxymethyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyrazolon-(3) $C_{22}H_{17}O_2N_2Cl$ =
$C_6H_4Cl\cdot C{=\!=}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$
$OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_5$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus γ-Phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäure-phenylhydrazid durch Einw. von alkoh. Natronlauge (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 181). — Prismen (aus Alkohol). F: 166°. Löslich in Natriumdicarbonat-Lösung.

1-Phenyl-3-phenoxymethyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyrazolon-(5)-imid bezw. **1-Phenyl-5-amino-3-phenoxymethyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyrazol** $C_{22}H_{18}ON_3Cl$ =
$C_6H_4Cl\cdot HC{-\!-}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$
$HN:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
bezw.
$C_6H_4Cl\cdot C{-\!-}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$
$H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus γ-Phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäurenitril und Phenylhydrazin bei Gegenwart von Essigsäure und Natriumacetat in siedendem Alkohol (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 178). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Unlöslich in Natronlauge, schwer löslich in konz. Salzsäure. — **Hydrochlorid.** Nadeln. — **Pikrat.** Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 165°.

1-Phenyl-3-phenoxymethyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyrazolon-(5)-acetimid $C_{24}H_{20}O_2N_3Cl$ =
$C_6H_4Cl\cdot HC{-\!-}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$
$CH_3\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-phenoxymethyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyrazolon-(5)-imid und Acetanhydrid (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 179). — F: 219°.

1-Phenyl-3-phenoxymethyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyrazolon-(5)-benzimid $C_{29}H_{22}O_2N_3Cl$ =
$C_6H_4Cl\cdot HC{-\!-}C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$
$C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-phenoxymethyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyrazolon-(5)-imid und Benzoesäureanhydrid (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 179). — Nadeln. F: 219—220°.

4. 5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-oxymethyl-4-benzyl-pyrazolin, 3(bezw. 5)-Oxymethyl-4-benzyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_{11}H_{12}O_2N_2$ =

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC{-\!-}C\cdot CH_2\cdot OH$
$OC\cdot NH\cdot N$
bezw.
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_2\cdot OH$
$OC\cdot NH\cdot NH$.

3 (bezw. 5) - Äthoxymethyl - 4 - benzyl - pyrazolon - (5 bezw. 3) $C_{13}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC$——$C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C$══$C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus γ-Äthoxy-α-benzyl-acetessigsäureäthylester (Ergw. Bd. X, S. 466) und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (SOMMELET, *C. r.* **154**, 708; *Bl.* [4] **29** [1921], 563). — Krystalle (aus Benzol). F: 119—120°.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_2N_2$.

1. ***2 - Oxy - 6 - oxo - 4 - phenyl - dihydropyrimidin, 2 - Oxy - 4 - phenyl-pyrimidon-(6) (4-Phenyl-uracil)*** $C_{10}H_8O_2N_2$ = $HC<^{C(C_6H_5)\cdot N}_{CO\text{——}NH}>C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-phenyl-tetrahydropyrimidin, S. 349.

2 - Äthylmercapto - 4 - phenyl - pyrimidon - (6) bezw. **6 - Oxy - 2 - äthylmercapto-4 - phenyl - pyrimidin** $C_{12}H_{12}ON_2S$ = $HC<^{C(C_6H_5)\cdot N}_{CO\text{——}NH}>C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $HC<^{C(C_6H_5)\cdot N}_{C(OH)=N}>C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Phenyl-2-thio-uracils (S. 350) und Äthylbromid in siedendem Alkohol (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **37**, 381). — Nadeln (aus Alkohol). F: 226°. Löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid 6-Chlor-2-äthylmercapto-4-phenyl-pyrimidin.

2 - Äthylmercapto - 4 - phenyl - pyrimidon - (6) - imid bezw. **6-Amino-2-äthylmercapto-4-phenyl-pyrimidin** $C_{12}H_{13}N_3S$ = $HC<^{C(C_6H_5)\text{——}N}_{C(:NH)\cdot NH}>C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $HC<^{C(C_6H_5)\cdot N}_{C(NH_2)=N}>C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 6-Chlor-2-äthylmercapto-4-phenyl-pyrimidin (S. 118) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130—135° (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **37**, 382). — Tafeln (aus Alkohol). F: 120°.

2. ***2 - Oxy - 5 (bezw. 4) - oxo - 4 (bezw. 5) - benzal - Δ²-imidazolin, 2 - Oxy-4 (bezw. 5)-benzal-imidazolon-(5 bezw. 4) (5-Benzal-hydantoin)*** $C_{10}H_8O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CH:C$——N / $OC\cdot NH$ $>C\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C\cdot NH$ / OC——N $>C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.5-Dioxo-4-benzal-imidazolidin, S. 352.

2 - Methylmercapto - 4 (bezw. 5) - benzal - imidazolon - (5 bezw. 4) $C_{11}H_{10}ON_2S$ = $C_6H_5\cdot CH:C$——N / $OC\cdot NH$ $>C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C\cdot NH$ / OC——N $>C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Benzal-2-thio-hydantoin mit Methyljodid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **34**, 1052). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 202°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure nicht ganz einheitliches 5-Benzal-hydantoin (S. 352).

2-Äthylmercapto-4 (bezw. 5)-benzal-imidazolon-(5 bezw. 4) $C_{12}H_{12}ON_2S$ = $C_6H_5\cdot CH:C$——N / $OC\cdot NH$ $>C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C\cdot NH$ / OC——N $>C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Benzal-2-thio-hydantoin mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **34**, 1053). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°.

1 - Methyl - 2 - methylmercapto - 4 - benzal - imidazolon - (5) $C_{12}H_{12}ON_2S$ = $C_6H_5\cdot CH:C$———N / $OC\cdot N(CH_3)$ $>C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Benzal-2-thio-hydantoin mit überschüssigem Methyljodid und 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **34**, 1052). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 105°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser sowie in verd. Natronlauge. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure 3-Methyl-5-benzal-hydantoin.

1 - Methyl - 2 - äthylmercapto - 4 - benzal - imidazolon - (5) $C_{13}H_{14}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot CH:C \text{---} N \searrow$ / $OC \cdot N(CH_3) \nearrow$ $C \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-4-benzal-imidazolon-(5) und Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **34**, 1053). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 94—95°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser sowie in Alkalilaugen.

1-Äthyl-2-äthylmercapto-4-benzal-imidazolon-(5) $C_{14}H_{16}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot CH:C \text{---} N \searrow$ / $OC \cdot N(C_2H_5) \nearrow$ $C \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **34**, 1053). — Öl.

1 - Phenyl - 2 - methylmercapto - 4 - benzal - imidazolon - (5) $C_{17}H_{14}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot CH:C \text{---} N \searrow$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \nearrow$ $C \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Phenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin und Methyljodid in Natriummethylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 449). — Krystallisiert aus der Reaktions-Lösung in gelblichen Nadeln oder Prismen, die sich in Berührung mit der Mutterlauge in derbe Krystalle verwandeln. Schmelzpunkt beider Formen: 150°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure und Alkohol 3-Phenyl-5-benzal-hydantoin.

1 - Phenyl - 2 - äthylmercapto - 4 - benzal - imidazolon - (5) $C_{18}H_{16}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot CH:C \text{---} N \searrow$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \nearrow$ $C \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Phenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin mit 2 Mol Äthylbromid und 1 Mol Natriumäthylat in Alkohol (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 450). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 123°.

1 - Phenyl - 2 - äthylmercapto - 5 - benzal - imidazolon - (4) $C_{18}H_{16}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot CH:C \cdot N(C_6H_5) \searrow$ / $OC \text{---} N \nearrow$ $C \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-benzal-2-thio-hydantoin beim Erwärmen mit 2 Mol Äthylbromid und 1 Mol Natriumäthylat in Alkohol (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 456). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 165—166°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure und Alkohol 1-Phenyl-5-benzal-hydantoin.

1 - Phenyl - 2 - benzylmercapto - 4 - benzal - imidazolon - (5) $C_{23}H_{18}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot CH:C \text{---} N \searrow$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \nearrow$ $C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 3-Phenyl-5-benzal-2-thiohydantoin mit Benzylchlorid und 20%iger Kalilauge (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 450). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179°. Löslich in 890 Tln. Alkohol von 22° und in ca. 137 Tln. siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und in verd. Natronlauge.

1 - Phenyl - 2 - äthylmercapto - 4 - [4 - nitro - benzal] - imidazolon - (5) $C_{18}H_{15}O_3N_3S$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \text{---} N \searrow$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \nearrow$ $C \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Phenyl-5-[4-nitro-benzal]-2-thio-hydantoin mit Natriumäthylat-Lösung und nachfolgendes Kochen mit Äthylbromid (JOHNSON, BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **12**, 183). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 212—213°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 3-Phenyl-5-[4-nitro-benzal]-hydantoin.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2N_2$.

1. ***4-Oxy-2-oxo-5-benzyl-dihydropyrimidin, 4-Oxy-5-benzyl-pyrimidon-(2) (5-Benzyl-uracil)*** $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \lt {C(OH):N \atop CH \text{---} NH} \gt CO$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-5-benzyl-tetrahydropyrimidin, S. 357.

6 - Chlor - 4 - methoxy - 5 - benzyl - pyrimidon - (2) - imid bezw. **6 - Chlor - 2 - amino - 4 - methoxy - 5 - benzyl - pyrimidin** $C_{12}H_{12}ON_3Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \lt {C(O \cdot CH_3):N \atop CCl \text{---} NH} \gt C:NH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \lt {C(O \cdot CH_3):N \atop CCl \text{---} N} \gt C \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Dichlor-4-methoxy-5-benzyl-pyrimidin mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (KAST, *B.* **45**, 3126). Durch Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 4.6-Dichlor-5-benzyl-pyrimidon-(2)-imid im Rohr bei 100° (K., *B.* **45**, 3132). — Plättchen (aus Alkohol). F: 162°.

2. ***5(bezw.3)-Oxy-3(bezw.5)-methyl-4-benzoyl-pyrazol*** $C_{11}H_{10}O_2N_2$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C$==$C\cdot CH_3$
$HO\cdot C\cdot NH\cdot N$ $HO\cdot C{:}N\cdot NH$.

1-Phenyl-5-hydroselen-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{17}H_{14}ON_2Se$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$HSe\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. Vgl. 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-selenopyrazolon-(5), S. 358.

1-Phenyl-5-methylselen-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{18}H_{16}ON_2Se$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Durch Schütteln von 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-selenopyrazolon-(5) mit Methyljodid und warmer verdünnter Alkalilauge (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 27). — Nadeln von schwachem rettichartigem Geruch (aus Benzol + Ligroin). F: 70°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

1-Phenyl-5-äthylselen-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{19}H_{18}ON_2Se$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$C_2H_5\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 28). — Krystalle von schwachem rettichartigem Geruch. F: 84°.

1-Phenyl-5-benzylselen-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{24}H_{20}ON_2Se$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 28). — Krystalle. F: 146°.

1-Phenyl-5-benzoylselen-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol $C_{24}H_{18}O_2N_2Se$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot CO\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Schütteln von 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-selenopyrazolon-(5) mit Benzoylchlorid und wäßr. Alkalilauge (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 26). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und in verd. Säuren.

Se-[1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-selenoglykolsäure
$C_{19}H_{16}O_3N_2Se$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$HO_2C\cdot CH_2\cdot Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-selenopyrazolon-(5) und Chloressigsäure in schwach alkalischer Lösung (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 28). — Nadeln (aus Benzol). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen.

Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselenid $C_{34}H_{26}O_2N_4Se_2$ =
[$CH_3\cdot C$——$C\cdot CO\cdot C_6H_5$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot Se$—]$_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-selenopyrazolon-(5) beim Verdunsten einer alkoh. Lösung an der Luft oder beim Auflösen in Soda-Lösung und Schütteln mit einer Lösung von Jod in Chloroform (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 29). — Goldgelbe Nadeln. F: 141°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und in Äther. Unlöslich in Alkalien und Säuren. — Liefert mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol-selenonsäure-(5) (Syst. No. 3707a). Gibt mit Chlor in Chloroform Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselenid-tetrachlorid (s. u.); reagiert analog mit Brom und Jod.

Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselendioxyd $C_{34}H_{26}O_4N_4Se_2$ =
[$CH_3\cdot C$——$C\cdot CO\cdot C_6H_5$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot SeO$—]$_2$. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine alkoh. Lösung von 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol-selenonsäure-(5) (Syst. No. 3707a) (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 32). Beim Erwärmen von Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselenid-tetrabromid (s. u.) mit sehr verd. Natronlauge (M., L.). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser sowie in Alkalilaugen und verd. Säuren.

Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselenid-tetrachlorid $C_{34}H_{26}O_2N_4Cl_4Se_2$, s. nebenstehende Formel (X = Cl). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eiskalte Lösung von Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselenid (s. o.) in Chloroform (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 31). Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 125°. — **Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselenid-tetrabromid** $C_{34}H_{26}O_2N_4Br_4Se_2$, s. obenstehende Formel (X = Br). *B.* Aus Bis-[1-phenyl-

[$CH_3\cdot C$——$C\cdot CO\cdot C_6H_5$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot SeX_2$—]$_2$

3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselenid und 4 Atomen Brom in Chloroform (M., L., *A.* **404**, 31). Gelbrote Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 201°. Liefert beim Behandeln mit verd. Alkohol Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselenid. Gibt beim Erwärmen mit sehr verd. Natronlauge Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl]-diselendioxyd. — Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselenid-tetrajodid $C_{34}H_{28}O_2N_4I_4Se_2$, s. die Formel auf S. 474 (X = I). *B.* Aus Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselenid und Jod in Chloroform (M., L., *A.* **404**, 32). Rotbraun. F: 78°.

3. ***5-Oxo-3-methyl-4-[4-oxy-benzal]-Δ²-pyrazolin, 3-Methyl-4-[4-oxy-benzal]-pyrazolon-(5)*** $C_{11}H_{10}O_2N_2$ = HO·C₆H₄·CH:C——C·CH₃ / OC·NH·N.

1-Phenyl-3-methyl-4-anisal-pyrazolon-(5)-anil $C_{24}H_{21}ON_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 191) mit Anisaldehyd und Zinkchlorid auf 125° (MICHAELIS, *A.* **385**, 25). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Löslich in Alkohol und Äther mit blauer Fluorescenz.

1-Phenyl-3-methyl-4-anisal-pyrazolon-(5)-p-tolylimid $C_{25}H_{23}ON_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **385**, 40). — Gelbe Nadeln. F: 184°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und Ligroin. Die Lösungen in Äther und Ligroin fluorescieren stark blau.

4. ***6-Oxy-2'-oxo-1'.2'.5'.6'-tetrahydro-[pyridino-3'.4':2.3-indol]*** $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

[Formel: R·O-Benzolring mit NH, C·CH₂·CH₂, C·CO·N·R]

1'-Methyl-6-methoxy-2'-oxo-1'.2'.5'.6'-tetrahydro-[pyridino-3'.4':2.3-indol] $C_{13}H_{14}O_2N_2$, s. obenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Durch Behandlung von N(Py)-Methyl-dihydroharmalin (S. 117) und von N(Py)-Methyl-harmalin-methylsulfat (S. 120) mit Permanganat in Aceton bei —10° (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 959, 960). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton). F: 228°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe; unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure und in wäßr. Alkalien, löslich in siedender methylalkoholischer Kalilauge. — Verhalten gegen Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid: P., R.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2N_2$.

1. ***β-Oxy-α-oxo-α.β-di-α-pyridyl-äthan, α-Pyridoin*** $C_{12}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Pyridinaldehyd (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 287) durch Einw. von Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 108). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in kaltem Benzol, Chloroform und Aceton, sehr schwer in Wasser. Löslich in verd. Salzsäure mit gelber, in verd. Essigsäure mit roter Farbe. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure α-Pyridil (S. 364).

[Formel: C₅H₄N·CH(OH)·CO·C₅H₄N]

2. ***2-Oxy-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinoxalin bezw. 2.3-Dioxy-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin*** $C_{12}H_{10}O_2N_2$, Formel I bezw. II.

[Formel I: Naphthalinring mit NH·CO / NH·CH·OH; Formel II: Naphthalinring mit N=C·OH / NH·CH·OH]

Bis-[1-methyl-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinoxalyl-(2)]-äther bezw. Bis-[1-methyl-3-oxy-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalyl-(2)]-äther $C_{26}H_{22}O_3N_4$ = $\left[C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH—CO}{N(CH_3)\cdot CH—}\right]_2O$ bezw. $\left[C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}C(OH)}{N(CH_3)\cdot CH—}\right]_2O$. Eine Verbindung $C_{26}H_{22}O_3N_4$(?), der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. im Artikel Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1), Ergw. Bd. VII/VIII, S. 385.

Bis-[1-carboxymethyl-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinoxalyl-(2)]-äther bezw. **Bis-[1-carboxymethyl-3-oxy-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalyl-(2)]-äther** $C_{28}H_{22}O_7N_4 = \left[C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}NH\text{———}CO\\N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH-\end{matrix}\right.\right]_2 O$ bezw. $\left[C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\text{===}C(OH)\\N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH-\end{matrix}\right.\right]_2 O$. Eine Verbindung $C_{28}H_{22}O_7N_4$(?), der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. im Artikel Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1), Ergw. Bd. VII/VIII, S. 385.

2. 1-Oxy-4′-oxo-5′.5′-dimethyl-4′.5′-dihydro-[pyrrolo-3′.2′:3.4-isochinolin] bezw. 1.4′-Dioxo-5′.5′-dimethyl-1.2.4′.5′-tetrahydro-[pyrrolo-3′.2′:3.4-isochinolin] $C_{13}H_{12}O_2N_2$,

Formel I bezw. II, **Gyrolon.** *B.* Beim Erwärmen von 3-Amino-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^3-pyrrolon-(4)(Ergw. Bd. XX/XXII, S. 438) mit alkoh. Kalilauge (GABRIEL, *B.* **44**, 85). Aus 4-Brom-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 577) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° (G., *B.* **44**, 81). Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphoniumjodid in Eisessig oder von Zinnchlorür und Salzsäure auf 4-Nitroso-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) (G., *B.* **44**, 84). — Citronengelbe Krystalle (aus Wasser). F: ca. 303° (unter Schwarzfärbung). Unter vermindertem Druck sublimierbar. Löslich in ca. 200 Tln. siedendem Wasser mit blaugrüner Fluorescenz. Unlöslich in Ammoniak, löslich in Kalilauge mit gelber Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad Chlorgyrilon (S. 267). Liefert beim Kochen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge Methylgyrolon (S. 362). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine grüne Lösung, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser ein blaues Pulver ausscheidet.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{24}O_2N_2$.

1. ***γ-Oxo-α-[3-äthyl-piperidyl-(4)]-γ-[6-oxy-chinolyl-(4)]-propan, {β-[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-[6-oxy-chinolyl-(4)]-keton, Hydrocupreintoxin*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

{β-[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton, Dihydrochinotoxin, Hydrochinotoxin, Hydrochinicin $C_{20}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3) *(S. 38)*. *B.* Beim Kochen von Hydrochinin mit verd. Essigsäure (RABE, *B.* **45**, 2929; KAUFMANN, HUBER, *B.* **46**, 2921). Durch Kochen von γ-Oxo-α-[1-benzoyl-3-äthyl-piperidyl-(4)]-γ-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-propan-β-carbonsäureäthylester (S. 600) mit 17%iger Salzsäure (R., KINDLER, *B.* **52**, 1844). — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Natriumhypobromit und Salzsäure und mit Natriumäthylat-Lösung Hydrochininon (S. 478) (R., KI.; vgl. R., HUNTENBURG, SCHULTZE, VOLGER, *B.* **64** [1931], 2498). Liefert mit Brom in konz. Bromwasserstoffsäure C-Bromhydrochinotoxin (s. u.) (KAU., HUBER).

{β-[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton, O(Ch)-Äthylhydrocupreintoxin $C_{21}H_{28}O_2N_2 = HNC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_9H_5(O\cdot C_2H_5)N$. Einfluß von Natriumcarbonat auf die Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung des Dihydrochlorids: TRAUBE, *Bio. Z.* **98**, 199.

O(Ch)-Isoamyl-hydrocupreintoxin, Eucupintoxin $C_{24}H_{34}O_2N_2 = HNC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_9H_5(O\cdot C_5H_{11})N$. Bactericide Wirkung: BIELING, *Bio. Z.* **85**, 197, 198, 202. — Einfluß von Natriumcarbonat auf die Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung des Dihydrochlorids: TRAUBE, *Bio. Z.* **98**, 199.

O(Ch)-sek.-n-Octyl-hydrocupreintoxin $C_{27}H_{40}O_2N_2 = HNC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot [C_9H_5N]\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. Einfluß von Natriumcarbonat auf die Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung des Dihydrochlorids: TRAUBE, *Bio. Z.* **98**, 199.

{α-Brom-β-[3-äthyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton, C-Brom-hydrochinotoxin, C-Brom-hydrochinicin $C_{20}H_{25}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Brom auf Hydrochinotoxin in konz. Bromwasserstoffsäure (KAUFMANN, HUBER, *B.* **46**, 2921). — Das Hydrobromid liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung Hydrochininon (S. 478). — $C_{20}H_{25}O_2N_2Br + 2HBr + H_2O$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Färbt sich an der Luft dunkler.

2. *γ - Oxo - α - [3 - (α - oxy - äthyl) - piperidyl - (4)] - γ - [chinolyl - (4)]-propan, {β - [3 - (α - Oxy - äthyl) - piperidyl-(4)]-äthyl}-[chinolyl-(4)]-keton, Oxydihydrocinchotoxin, Oxydihydrocinchonicin* $C_{19}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Isocinchonin (Syst. No. 4495) beim Erhitzen mit verd. Phosphorsäure im Rohr auf 100° oder beim Kochen mit 50%iger Essigsäure in Kohlendioxyd-Atmosphäre im Dunkeln (Rabe, Böttcher, *B.* **50**, 131). — Platten (aus Essigester).

```
CH3·CH(OH)·HC—CH—CH2
           |   CH2  |
           |   CH2  |
          H2C—NH  CH2·CO·C9H6N
```

F: 125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Aceton, Essigester, Benzol und Ligroin, sehr schwer in Äther. $[\alpha]_D^{17}$: —23,8° (Essigester; c = 3,4), —24,9° (Aceton; c = 3,5). — Beim Eintragen von Natriumhypobromit-Lösung in eine mit Äther überschichtete Lösung von Oxydihydrocinchotoxin in verd. Salzsäure und Behandeln des entstandenen N-Brom-Derivats mit Natriumäthylat-Lösung erhält man Oxydihydrocinchoninon (S. 479).

Phenylhydrazon $C_{25}H_{30}ON_4$ = $HNC_5H_8[CH(OH)\cdot CH_3]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. *B.* Aus Oxydihydrocinchotoxin und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure in der Wärme (Rabe, Böttcher, *B.* **50**, 132). — Gelbes, amorphes Pulver. — Pikrat $C_{25}H_{30}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Rote Prismen (aus Alkohol). F: 220—221° (Zers.).

3. *[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxo-5.6-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol* $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I, ist desmotrop mit [5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, S. 150.

```
    C2H5·HC—CH—CH2                          CH3·CHCl·HC—CH—CH2
        |   CH2  |        CO·CH                  |   CH2  |        CO·CH
I.      |   CH2  |    H2C<      >CH    II.       |   CH2  |   Cl2C<      >CH
       H2C—N——CH·CH(OH)·<    N>                 H2C—N——CH·CH(OH)·<    N>
```

[5 - (α - Chlor - äthyl) - chinuclidyl - (2)] - [5.5 - dichlor - 6 - oxo - 5.6-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol, „5.5-Dichlor-6-keto-cinchoninhydrochlorid" $C_{19}H_{21}O_2N_2Cl_3$, Formel II. *B.* Aus Hydrochlorchinin (S. 159) durch Einw. von 4 Atomen Chlor in wäßr. Lösung (Christensen, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **25**, 279; *C.* **1915** II, 544). — $C_{19}H_{21}O_2N_2Cl_3 + HNO_3$. Mikroskopische Tafeln. Schwer löslich in Wasser. Macht aus Kaliumjodid-Lösung 1 Atom Jod frei.

[5-(α.β-Dichlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5.5 - dichlor - 6 - oxo - 5.6 - dihydro - chinolyl - (4)] - carbinol $C_{19}H_{20}O_2N_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinindichlorid (S. 160) und 4 Atomen Chlor in wäßr. Lösung (Christensen, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **25**, 280; *C.* **1915** II, 544). — $C_{19}H_{20}O_2N_2Cl_4 + HNO_3$. Krystalle. Macht aus Kaliumjodid-Lösung 1 Atom Jod frei.

```
CH2Cl·CHCl·HC—CH—CH2
           |   CH2  |        CO·CH
           |   CH2  |   Cl2C<      >CH
          H2C—N——CH·CH(OH)·<    N>
```

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$.

1. 2-Oxy-5-oxo-4.4-diphenyl-imidazolidin, 2-Oxy-4.4-diphenyl-imidazolidon-(5) $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\cdot NH \\ OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot OH$.

B. Neben 4.4(bezw. 5.5)-Diphenyl-imidazolon-(5 bezw. 4) bei der Oxydation von 4.4-Diphenyl-imidazolidon-(5) mit Permanganat in salpetersaurer Lösung oder in alkal. Lösung bei 70—80° (Biltz, Seydel, *A.* **391**, 221, 223, 228). Beim Kochen von 4.4(bezw. 5.5)-Diphenyl-imidazolon-(5 bezw. 4) mit Wasser (B., S.). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 165° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Essigester, leicht in Alkohol, schwer in Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf 170° 4.4(bezw. 5.5)-Diphenyl-imidazolon-(5 bezw. 4).

3 - Acetyl - 2-oxy - 4.4 - diphenyl - imidazolidon - (5) (?) $C_{17}H_{16}O_3N_2$ = $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ OC\text{———}NH\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot OH$(?). *B.* Beim Kochen von 4.4(bezw. 5.5)-Diphenyl-imidazolon-(5 bezw. 4) mit Eisessig (Biltz, Seydel, *A.* **391**, 230; vgl. B., S., Hamburger-Glaser, *A.* **428** [1922], 228). Beim Kochen von 1-Acetyl-4.4-diphenyl-imidazolon-(5) (S. 273) mit Wasser (B., S., *A.* **391**, 229). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (Zers.) (B., S.). Schwer löslich in Eisessig und Aceton, sehr schwer in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser (B., S.). — Gibt beim Kochen mit wäßr. Ammoniak 2-Oxy-4.4-diphenyl-imidazolidon-(5) (B., S.).

2. 2-Oxy-5-oxo-2-methyl-4.4-diphenyl-imidazolidin, 2-Oxy-2-methyl-4.4-diphenyl-imidazolidon-(5) $C_{16}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C\cdot NH \\ OC\cdot NH\end{matrix} > C(CH_3)\cdot OH$.

1-Formyl-3-acetyl-2-oxy-2-methyl-4.4-diphenyl-imidazolidon-(5) $C_{19}H_{18}O_4N_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ OC——N(CHO)\end{matrix} > C(CH_3)\cdot OH$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 273.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{22}O_2N_2$.

1. *γ-Oxo-α-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-γ-[6-oxy-chinolyl-(4)]-propan, {β-[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-[6-oxy-chinolyl-(4)]-keton* $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

$CH_2{:}CH\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—NH \quad CH_2\cdot CO\cdot$ [Chinolinring mit O·R]

{β-[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton, Chinotoxin, Chinicin $C_{20}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3) *(S. 39)*. *B.* Bildung von Chinotoxin aus Chinin s. bei diesem, S. 167. — Beim Eintragen von Natriumhypobromit-Lösung in eine mit Äther überschichtete salzsaure Lösung entsteht N-Brom-chinotoxin (s. u.) (RABE, KINDLER, *B.* **51**, 466). — Über die physiologische Wirkung vgl. BIBERFELD, *Ar. Pth.* **79**, 372. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 180—182° (Zers.) (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 832). $[\alpha]_D^{20}$: +16,3° (Wasser; c = 0,8). Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aceton. — Lactat. Amorph. Löslich in ca. 900 Tln. Tetrachlorkohlenstoff (PHELPS, PALMER, *Am. Soc.* **39**, 148).

N-Methyl-chinotoxin, des-Methylchinin, des-Methylchinidin $C_{21}H_{26}O_2N_2 = CH_3\cdot NC_5H_8(CH{:}CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ *(S. 40)*. *B.* Beim Kochen von Chinin-Chld-jodmethylat mit verd. Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (RABE, MILARCH, *A.* **382**, 366).

N-Brom-chinotoxin, N-Brom-chinicin $C_{20}H_{23}O_2N_2Br = BrNC_5H_8(CH{:}CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Eintragen von Natriumhypobromit-Lösung in eine mit Äther überschichtete salzsaure Lösung von Chinotoxin (RABE, KINDLER, *B.* **51**, 466). — Nadeln (aus Äther). F: 123°. — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung Chininon (S. 480).

2. *[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-keton* $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

$C_2H_5\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N——CH\cdot CO\cdot$ [Chinolinring mit O·R]

[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton, Dihydrochininon, Hydrochininon $C_{20}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Durch Oxydation von Hydrochinin mit Chromschwefelsäure bei 35—40° (IRSCHICK, Dissert. [Jena 1913], S. 31). Aus Hydrochinotoxin (S. 476) bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Natriumhypobromit-Lösung und verd. Salzsäure und mit Natriumäthylat-Lösung (RABE, KINDLER, *B.* **52**, 1845; vgl. R., HUNTENBURG, SCHULTZE, VOLGER, *B.* **64** [1931], 2498). Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf bromwasserstoffsaures C-Brom-hydrochinotoxin (S. 476) (KAUFMANN, HUBER, *B.* **46**, 2922). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther oder 50%igem Alkohol). F: 98° (I.), 98—99° (KAU., HUBER), 100° (R., KI.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (KAU., HUBER). Zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D^{20}$: +116° (15 Min.) → +65,0° (Endwert nach 10 Stdn.; Alkohol; c = 2) (I.); $[\alpha]_D^{20}$: +83,1° (8 Stdn.) → +73,3° (Endwert nach 24 Stdn.; absol. Alkohol) (KAU., HUBER); $[\alpha]_D^{15}$: +82,7° (1 Stde.) → +73,15° (Endwert nach 48 Stdn.; absol. Alkohol; c = 1,8) (R., KI.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCl$. Nadeln. F: 233° (korr.) (I.). — Pikrat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelb, mikrokrystallinisch. F: 222° (I.), 224° (KAU., HUBER). Schwer löslich in Alkohol (I.). — Pikrolonat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Nadeln. F: 176—178° (Zers.) (I.).

Hydrochininon-Chld(?)-hydroxymethylat $C_{21}H_{28}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N(?)$. — Jodid $C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot I$. *B.* Aus Hydrochininon und Methyljodid in Methanol bei gewöhnlicher Temperatur (IRSCHICK, Dissert. [Jena 1913], S. 33). Hellgelbe Prismen. F: 199—200°.

3. *[5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-keton, Oxydihydrocinchoninon* $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von Natriumhypobromit-Lösung in eine mit Äther überschichtete salzsaure Lösung von Oxydihydrocinchotoxin (S. 477) und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer Natriumäthylat-Lösung (RABE, BÖTTCHER, *B.* 50, 132). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton). F: 170°. Schwer löslich in Äther, leichter in Aceton und Essigester, leicht in Alkohol. Zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D^{15}$: +36,0° (1 Stde.) → +68,5° (4 Stdn.) → +69,2° (Endwert nach 22 Stdn.; absol. Alkohol; c = 2,8). — Pikrat $C_{19}H_{22}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 222—224°.

$CH_3\cdot CH(OH)\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N—CH\cdot CO\cdot C_9H_6N$

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2N_2$.

1. *3-Oxo-2-[2-oxy-phenyl]-3.4-dihydro-chinoxalin, 2-[2-Oxy-phenyl]-chinoxalon-(3)* bezw. *3-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-chinoxalin* $C_{14}H_{10}O_2N_2$, Formel I bezw. II *(S. 41)*. *B.* Durch Einw. von o-Phenylendiamin auf Cumarandion (FRIES, PFAFFENDORF, *B.* 45, 154) und auf das 4-Dimethylamino-anil der 2-Oxy-benzoylameisensäure (F., PF., *B.* 45, 159).

I. $C_6H_4\langle{NH\cdot CO \atop N{=}C\cdot C_6H_4\cdot OH}$ II. $C_6H_4\langle{N{:}C\cdot OH \atop N{:}C\cdot C_6H_4\cdot OH}$

2-[3.5-Dibrom-2-oxy-phenyl]-chinoxalon-(3) bezw. **3-Oxy-2-[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-chinoxalin** $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_4\langle{NH\cdot CO \atop N{=}C\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4\langle{N{:}C\cdot OH \atop N{:}C\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH}$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-oxy-benzoylameisensäure und o-Phenylendiamin (FRIES, MOSKOPP, *A.* 372, 200). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 280°. Löslich in Alkalilauge und Soda-Lösung.

2.2'-Bis-[3-oxo-3.4-dihydro-chinoxalyl-(2)]-diphenyldiselenid bezw. **2.2'-Bis-[3-oxy-chinoxalyl-(2)]-diphenyldiselenid** $C_{28}H_{18}O_2N_4Se_2 = \left[C_6H_4\langle{NH\cdot CO \atop N{=}C\cdot C_6H_4\cdot Se-}\right]_2$ bezw. $\left[C_6H_4\langle{N{:}C(OH) \atop N{:}C\cdot C_6H_4\cdot Se-}\right]_2$. *B.* Durch Einw. von o-Phenylendiamin auf Selenonaphthenchinon (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 250) in kaltem Äther (LESSER, SCHOELLER, *B.* 47, 2303) oder auf Diphenyldiselenid-dioxalylsäure-(2.2')-dimethylester (Ergw. Bd. X, S. 459) bei Gegenwart von konz. Salzsäure in warmem Eisessig (L., SCH., *B.* 47, 2304). — Orangegelbe Nadeln. F: 320—325° (MAQUENNEscher Block). Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte unverändert mit gelbroter Farbe, in der Wärme unter Zersetzung. Leicht löslich in kalter 10%iger Kalilauge mit gelber Farbe. — $C_{28}H_{18}O_2N_4Se_2 + 2HCl$. Gelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). Färbt sich von 330° an dunkel, schmilzt unter Zersetzung bei 350—360°. Sehr schwer löslich in Nitrobenzol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Kaliumsalz. Gelb, krystallinisch.

2. *[Pyrryl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-keton* $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

$HC—CH$ / $HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot C_9H_5N(OH)$

[Pyrryl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{15}H_{12}O_2N_2 = NC_4H_4\cdot CO\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus salzsaurem Chininsäurechlorid und Pyrrolmagnesiumjodid in siedendem Benzol (KARRER, *B.* 50, 1504). — Nadeln (aus Benzol). F: 153°. Löslich in Mineralsäuren mit gelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in verd. Essigsäure [Pyrryl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol. — $C_{15}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). — $AgC_{15}H_{11}O_2N_2$. Gelb.

[Pyrryl-(2)]-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{16}H_{14}O_2N_2 = NC_4H_4\cdot CO\cdot C_9H_5(O\cdot C_2H_5)N$. *B.* Aus salzsaurem 6-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-chlorid und Pyrrolmagnesiumjodid in heißem Benzol (KARRER, *B.* 50, 1507). — Nadeln (aus Benzol). F: 139°. Löslich in Säuren mit gelber Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in verd. Essigsäure [Pyrryl-(2)]-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-carbinol.

[3.4.5-Tribrom-pyrryl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{15}H_9O_2N_2Br_3$ =
BrC——CBr
BrC·NH·C·CO·$C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus [Pyrryl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton und Brom in Eisessig (Karrer, *B.* **50**, 1506). — Gelbe Nadeln.

2. [3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{16}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

OH
HC——C·CH₃
CH₃·C·NH·C·CO·⟨N⟩

[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{17}H_{16}O_2N_2 = NC_4H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus salzsaurem Chininsäurechlorid und (durch Umsetzung von 2.4-Dimethyl-pyrrol mit Methylmagnesiumjodid erhaltenem) 2.4-Dimethyl-pyrrol-magnesiumjodid in heißem Benzol (Karrer, *B.* **50**, 1508). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 165°. Löslich in Mineralsäuren mit gelber Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure ein amorphes Carbinol.

3. [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{19}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

CH₂:CH·HC—CH—CH₂
CH₂
CH₂
H₂C—N—CH·CO·⟨N⟩ (O·R)

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton, Chininon $C_{20}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3) *(S. 44)*. *B.* Beim Behandeln von N-Brom-chinotoxin (S. 478) mit Natriumäthylat-Lösung (Rabe, Kindler, *B.* **51**, 466). — Fluoresciert im ultravioletten Licht in Alkohol stark grün, in Chloroform sehr schwach grün, in Äther nicht, im Sonnenlicht in alkoholischer und schwefelsaurer Lösung grün, in Äther und Chloroform nicht (Rabe, Marschall, *A.* **382**, 363). {Zeigt Mutarotation .... (Rabe, Kuliga, *A.* **364**, 347, 349)}; an Präparaten aus Chinin und Chinidin wurde gefunden: $[\alpha]_D^{20}$: +122° (15 Min.) → +75,5° (Endwert nach 6 Stdn.; 99%iger Alkohol; c = 2) (R., *A.* **373**, 116). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumpulver und Natriumäthylat-Lösung Chinin und Chinidin (R., Ki.).

l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$.

1. 4-Oxo-2-[2-oxy-styryl]-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin, 2-[2-Oxy-styryl]-chinazolon-(4) bezw. 4-Oxy-2-[2-oxy-styryl]-chinazolin $C_{16}H_{12}O_2N_2$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-chinazolon-(4)

I.	II.	III.
⟨⟩(CO·NH)(N=C·CH:CH·C₆H₄·OH)	⟨⟩(CO·N)(NH·C·CH:CH·C₆H₄·OH)	⟨⟩(C(OH)·N)(N·C·CH:CH·C₆H₄·OH)

mit Salicylaldehyd (Bogert, Beal, Amend, *Am. Soc.* **32**, 1658). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 307° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. Bildet mit Säuren und Alkalien gelbe Salze.

3-Phenyl-2-[2-oxy-styryl]-chinazolon-(4) $C_{22}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_5\\ N=C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Phenyl-2-methyl-chinazolon-(4) und Salicylaldehyd bei 190° (Bogert, Beal, *Am. Soc.* **34**, 522). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 270° (unkorr.).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_2N_2$.

1. *[2-Oxy-3.4-dihydro-chinolin]-hydrocarbostyril-spiran-(3.3')* $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ N:C(OH)\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2\\ CO\cdot NH\end{matrix}>C_6H_4$ ist desmotrop mit Bis-hydrocarbostyril-spiran-(3.3'), S. 366.

[2-Äthoxy-3.4-dihydro-chinolin]-hydrocarbostyril-spiran-(3.3') $C_{19}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ N:C(O\cdot C_2H_5)\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2\\ CO\cdot NH\end{matrix}>C_6H_4$. Diese Konstitution kommt nach Leuchs, v. Katinszky, *B.* **55** [1922], 712, einer von Radulescu (*C.* **1912** II, 1365) als 2.2'-Diamino-

dibenzylmalonsäure-diäthylester aufgefaßten Verbindung (s. den folgenden Absatz) zu. Über den wirklichen 2.2′-Diamino-dibenzylmalonsäure-diäthylester vgl. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 648.

B. Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von 2.2′-Dinitro-dibenzylmalonsäure-diäthylester mit Zinkstaub und alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Salzsäure (L., v. K., *B.* **55**, 716, 718; vgl. R., *C.* **1912** II, 1365, 1366). Beim Kochen von Bis-hydrocarbostyril-spiran-(3.3′) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumäthylat-Lösung (L., v. K., *B.* **55**, 720). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194° (L., v. K.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und Eisessig, löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in siedendem Ligroin und in siedendem Wasser (L., v. K.). — Gibt beim Erhitzen für sich auf 150° oder beim Erhitzen mit Säuren Bis-hydrocarbostyril-spiran-(3.3′) (R.).

2. ***3-Oxy-3′-oxo-3-methyl-diindolinyliden-(2.2′)*** $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_4<{CO \atop NH}>C:C<{C(CH_3)(OH) \atop NH}>C_6H_4$ (*S. 46*). *B.* Durch Erhitzen einer alkal. Indigweiß-Lösung mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad in Wasserstoff-Atmosphäre (Tschilikin, Ж. **47**, 541; *C.* **1916** I, 942; vgl. Madelung, *B.* **57** [1924], 242, 245). — Schwarze Krystalle. F: ca. 209°; zersetzt sich bei 235° (Tsch.). Verflüchtigt sich bei starkem Erhitzen unter Bildung von indigoähnlichen Dämpfen (Tsch.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (Tsch.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine olivgrüne Färbung (Tsch.).

2. **3-Oxy-3′-oxo-3-äthyl-diindolinyliden-(2.2′)** $C_{18}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_4<{CO \atop NH}>C:C<{C(C_2H_5)(OH) \atop NH}>C_6H_4$ (vgl. *S. 46*). *B.* Beim Erhitzen einer alkal. Lösung von Indigweiß mit Äthyljodid auf dem Wasserbad in Wasserstoff-Atmosphäre (Tschilikin, Ж. **47**, 542; *C.* **1916** I, 942; vgl. Madelung, *B.* **57** [1924], 242, 245). — Dunkles Pulver (aus verd. Alkohol). F: ca. 216° (Zers.) (Tsch.). — Zinksalz. Hellgelbe Krystalle (Tsch.).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{18}O_2N_2$.

1. ***6-Oxy-3-oxo-4.6-diphenyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-indazol, 6-Oxy-4.6-diphenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazolon*** bezw. ***6-Oxy-3-oxo-4.6-diphenyl-3.4.5.6.7.9-hexahydro-indazol*** $C_{19}H_{18}O_2N_2$, Formel I bezw. II bezw.

I. $H_2C<{CH(C_6H_5) \cdot C—CO \atop}>$ … $(C_6H_5)(HO)C \cdot CH_2 \cdot C—NH$ >NH II. $H_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH—CO$ … $(C_6H_5)(HO)C \cdot CH_2 \cdot C{=}N$ >NH

weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4-Diphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester und Hydrazinhydrat in Alkohol (Dieckmann, v. Fischer, *B.* **44**, 970). — Prismen mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 274—275°. — Gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

2. ***Lactam des 2-[4.6-Dimethyl-2-carboxy-anilino]-3-oxy-5.7-dimethyl-indols*** bezw. ***Lactam des 2-[4.6-Dimethyl-2-carboxy-anilino]-3-oxo-5.7-dimethyl-indolins*** $C_{19}H_{18}O_2N_2$, Formel III bezw. IV (R=H), ***Lactam des 2-[4.6-Dimethyl-2-carboxy-anilino]-5.7-dimethyl-indoxyls.***

III. [Strukturformel: CH_3-, CH_3-substituierter Benzolring —CO—N— / —NR—C=C(OH)— mit Ring (CH_3, ·CH_3)] IV. [Strukturformel: CH_3-, CH_3-substituierter Benzolring —CO—N— / —NR—CH—CO— mit Ring (CH_3, ·CH_3)]

Zur Konstitution vgl. Heller, Lauth, *J. pr.* [2] **112** [1926], 334. — *B.* Aus Tetramethylisatoid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 403) beim Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln sowie beim Stehenlassen einer Lösung in Benzol bei Zimmertemperatur (H., *B.* **51**, 185). Bei Einw. von Aceton oder siedendem Eisessig auf „β-Tetramethylisatoid" (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 404) (H., *B.* **51**, 187, 188). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 315° (H., L.). Leicht löslich in heißem Chloroform und Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzol und Aceton (H.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellorangeroter Farbe; die Lösung in rauchender Schwefelsäure ist anfangs orangerot, dann kirschrot (H.). Unlöslich in wäßr. Alkalilaugen; löslich in alkoh. Kalilauge mit blaustichigroter Farbe (H.).

Lactam des 2-[N.4.6-Trimethyl-2-carboxy-anilino]-5.7-dimethyl-indoxyls $C_{20}H_{20}O_2N_2$, Formel III bezw. IV (R = CH_3). Zur Konstitution vgl. Heller, Lauth, *J. pr.* [2] **112** [1926], 334. — *B.* Aus dem Lactam des 2-[4.6-Dimethyl-2-carboxy-anilino]-

5.7-dimethyl-indoxyls beim Erwärmen mit Diazomethan in Äther auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* 51, 189). — Feuerrote Prismen (aus Methanol). F: 211°; leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in heißem Methanol, schwer löslich in Benzol; unlöslich in verd. Alkalilaugen, etwas löslich in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe (H.).

4. 3-Oxy-3'-oxo-3-isoamyl-diindolinyliden-(2.2') $C_{21}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_4<_{NH}^{CO}>C:C<_{NH}^{C(C_5H_{11})(OH)}>C_6H_4$ *(vgl. S. 47).*

Präparat von Tschilikin. *B.* Durch Erhitzen einer alkal. Indigweiß-Lösung mit Isoamylbromid in Wasserstoff-Atmosphäre (TSCHILIKIN, Ж. 47, 543; *C.* 1916 I, 942; vgl. MADELUNG, *B.* 57 [1924], 242, 245). — Pulver. F: 160—162° (TSCH.). Löslich in Methanol mit roter, in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (TSCH.).

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$.

1. 3-Oxo-2-[3-oxy-indolyl-(2)-methylen]-indolin bezw. **3-Oxo-2-[3-oxo-indolinyl-(2)-methylen]-indolin** $C_{17}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_4<_{NH}^{C(OH)}>C\cdot CH:C<_{NH}^{CO}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4<_{NH}^{CO}>CH\cdot CH:C<_{NH}^{CO}>C_6H_4$, **Indoxylaldehyd-(2)-indogenid.** *B.* Beim Erwärmen von Indoxyl-aldehyd-(2) (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 459) oder Chrysanilsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 460) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3100, 3105, 3106). — $2C_{17}H_{12}O_2N_2$ + HCl(?). Schwarzviolette Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit rotvioletter Farbe. Löst sich in Natronlauge mit blauer Farbe; die Lösung entfärbt sich beim Schütteln mit Luft.

2. 3-Oxy-2-oxo-3-chinaldyl-indolin, 3-Chinaldyl-dioxindol $C_{18}H_{14}O_2N_2$, Formel I.

I. [Strukturformel: C(OH)·CH₂·Chinolyl; NH—CO] II. [Strukturformel: Br, Br; C(OH)·CH₂·Chinolyl; NH—CO]

5.7-Dibrom-3-chinaldyl-dioxindol $C_{18}H_{12}O_2N_2Br_2$, Formel II. *B.* Aus 5.7-Dibromisatin und Chinaldin in siedendem Isoamylalkohol (KOHN, KLEIN, *M.* 33, 938). — Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol oder Isoamylalkohol). Zersetzt sich bei ca. 205°.

n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2N_2$.

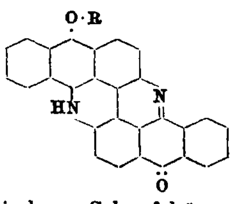
3(oder 2)-Oxo-2(oder 3)-[2-oxy-phenyl]-3.4(oder 1.2)-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin $C_{18}H_{12}O_2N_2$, Formel III oder IV.

III. [Strukturformel: NH—CO; N=C·C₆H₄·OH] IV. [Strukturformel: N=C·C₆H₄·OH; NH—CO]

2.2'-Bis-[3(oder 2)-oxo-3.4(oder 1.2)-dihydro-5.6-benzo-chinoxalyl-(2 oder 3)]-diphenyldiselenid bezw. **2.2'-Bis-[3(oder 2)-oxy-5.6-benzo-chinoxalyl-(2 oder 3)]-diphenyldiselenid** $C_{36}H_{22}O_2N_4Se_2$ = $\left[C_{10}H_6<_{N=C\cdot C_6H_4\cdot Se-}^{NH\cdot CO}\right]_2$ bezw. $\left[C_{10}H_6<_{N:C\cdot C_6H_4\cdot Se-}^{N:C(OH)}\right]_2$. *B.* Aus Selenonaphthenchinon (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 250) und Naphthylendiamin-(1.2) in kaltem Äther (LESSER, SCHOELLER, *B.* 47, 2303). Aus Diphenyldiselenid-dioxalylsäure-(2.2')-dimethylester (Ergw. Bd. X, S. 459) und Naphthylendiamin-(1.2) bei Gegenwart von etwas konz. Salzsäure in Eisessig beim Erwärmen (L., SCH., *B.* 47, 2304).

— Orangefarbenes Krystallpulver. F: 352—355° (MAQUENNEscher Block). Unlöslich oder sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in kalter alkoholischer Kalilauge.

o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_2N_2$.



Dihydroflavanthren $C_{28}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H) bezw. desmotrope Form.

O-[4-Brom-benzoyl]-dihydroflavanthren $C_{35}H_{17}O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel (R = CO·C_6H_4Br). *B.* Durch Behandeln einer aus Flavanthren und alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung bei 70° erhaltenen Küpe mit einer äther. Lösung von 4-Brom-benzoylchlorid (POTSCHIWAUSCHEG, *B.* **43**, 1749). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 360°. Schwer löslich in heißem Nitrobenzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Unlöslich in Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Erwärmen rötlichbraun.

2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_3N_2$.

4.6-Dioxy-2-oxo-4.6-dimethyl-hexahydropyrimidin $C_6H_{12}O_3N_2$ = $H_2C<\substack{C(CH_3)(OH)\cdot NH \\ C(CH_3)(OH)\cdot NH}>CO$.

5.5-Dibrom-4.6-dioxy-2-oxo-4.6-dimethyl-hexahydropyrimidin $C_6H_{10}O_3N_2Br_2$ = $Br_2C<\substack{C(CH_3)(OH)\cdot NH \\ C(CH_3)(OH)\cdot NH}>CO$ *(S. 50).* *B.* Bei Einw. von Bromwasser auf die Verbindung $C_8H_{16}O_2N_4$ oder die Verbindung $C_6H_{11}ON_3$ (Ergw. Bd. III/IV, S. 13) (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 88). Aus den Bromadditionsprodukten des 4.6-Dimethyl-pyrimidons-(2) oder des 5-Brom-4.6-dimethyl-pyrimidons-(2) (S. 234, 235) beim Behandeln mit Wasser (STARK, *A.* **381**, 170, 172, 175, 185, 189). — Schwärzt sich bei längerem Erhitzen im Trockenschrank schon bei 100°, bei schnellem Erhitzen zwischen 130° und 150° (ST.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; löslich in ca. 100 Tln. siedendem Methanol oder Alkohol (ST.). Wird durch geringe Mengen Schwefelkohlenstoff in ein Gel verwandelt, aus dem es auf Zusatz eines anderen Lösungsmittels unverändert krystallisiert (ST.). — Liefert beim Kochen oder längeren Aufbewahren mit Wasser oder beim Kochen mit Alkohol violette Spieße (ST.). Wird durch verd. Natronlauge in Milchsäure, Essigsäure und Kohlendioxyd gespalten (ST.).

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_8O_3N_2$.

1. ***4-Oxy-2.6-dioxo-4-methyl-hexahydropyrimidin, 4-Oxy-4-methyl-hydrouracil*** $C_5H_8O_3N_2$ = $H_2C<\substack{C(CH_3)(OH)\cdot NH \\ CO\text{———————}NH}>CO$.

5.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dioxo-4-methyl-hexahydropyrimidin, 5.5-Dibrom-4-oxy-4-methyl-hydrouracil $C_5H_6O_3N_2Br_2$ = $Br_2C<\substack{C(CH_3)(OH)\cdot NH \\ CO\text{———————}NH}>CO$ *(S. 52).* Spaltet beim Erhitzen für sich oder mit Alkohol kein Wasser ab (BREMER, *A.* **378**, 202, 207).

1-Äthyl-5.5-dibrom-4-oxy-2.6-dioxo-4-methyl-hexahydropyrimidin, 1-Äthyl-5.5-dibrom-4-oxy-4-methyl-hydrouracil $C_7H_{10}O_3N_2Br_2$ = $Br_2C<\substack{C(CH_3)(OH)\cdot NH \\ CO\text{———}N(C_2H_5)}>CO$. *B.* Beim Behandeln von 1-Äthyl-4-methyl-uracil mit Bromwasser (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 318). — Gelbliche Krystalle. Schmilzt unscharf bei 160°, zersetzt sich bei 170°.

Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit 95%/oigem Alkohol 1-Äthyl-5-brom-4-methyl-uracil (S. 328).

3-Äthyl-5.5-dibrom-4-oxy-2.6-dioxo-4-methyl-hexahydropyrimidin, 3-Äthyl-5.5-dibrom-4-oxy-4-methyl-hydrouracil $C_7H_{10}O_3N_2Br_2 = Br_2C{<}^{C(CH_3)(OH)\cdot N(C_2H_5)}_{CO\text{———————}NH}{>}CO$. *B.* Beim Behandeln von 3-Äthyl-4-methyl-uracil mit Bromwasser (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 316). — Krystalle. F: ca. 160°. Zersetzt sich bei 170°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 3-Äthyl-5-brom-4-methyl-uracil (S. 328).

2. ***3.6-Dioxo-2-oxymethyl-piperazin, Lactam des Glycyl-dl-serins, „Glycylserinanhydrid"*** $C_5H_8O_3N_2 = HN{<}^{CO\cdot CH(CH_2\cdot OH)}_{CH_2\text{—————}CO}{>}NH$. *B.* Aus Glycyl-dl-serin beim Verestern mit Methanol und Chlorwasserstoff und Eintragen des Methylesters in methylalkoholisches Ammoniak unter Kühlen (E. FISCHER, ROESNER, *A.* **375**, 202). — Säulen (aus Wasser). Schmilzt gegen 227° (korr.). Löslich in 4—5 Tln. heißem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Schmeckt schwach bitter.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{10}O_3N_2$.

1. ***5-Oxy-2.6-dioxo-4.5-dimethyl-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-4.5-dimethyl-hydrouracil*** $C_6H_{10}O_3N_2 = (HO)(CH_3)C{<}^{CH(CH_3)\cdot NH}_{CO\text{———}NH}{>}CO$.

4(?)-Chlor-5(?)-oxy-2.6-dioxo-1.4.5-trimethyl-hexahydropyrimidin, 4(?)-Chlor-5(?)-oxy-1.4.5-trimethyl-hydrouracil $C_7H_{11}O_3N_2Cl = (HO)(CH_3)C{<}^{CCl(CH_3)\cdot NH}_{CO\text{—}N(CH_3)}{>}CO$ (?). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Suspension von 1.4.5-Trimethyl-uracil (BREMER, *A.* **378**, 208). — Krystalle (aus Wasser). F: 154—155°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Zersetzt sich bei 110° allmählich.

4(?)-Brom-5(?)-oxy-2.6-dioxo-4.5-dimethyl-hexahydropyrimidin, 4(?)-Brom-5(?)-oxy-4.5-dimethyl-hydrouracil $C_6H_9O_3N_2Br = (HO)(CH_3)C{<}^{CBr(CH_3)\cdot NH}_{CO\text{———}NH}{>}CO$ (?). *B.* Beim Behandeln von 4.5-Dimethyl-uracil mit Bromwasser (BEHREND, KIRCHER, *A.* **385**, 309). Beim Umkrystallisieren von 4-Brom-4-methyl-5-methylen-hydrouracil (?) (S. 336) aus Wasser (B., K., *A.* **385**, 311). — Krystalle (aus Wasser). F: 226—227° (Zers.). Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. — Geht beim Erhitzen auf 95—105° allmählich in 4-Brom-4-methyl-5-methylen-hydrouracil (?) (S. 336) über. Gibt beim Behandeln mit verd. Kalilauge eine Verbindung $C_6H_{10}O_4N_2$ (s. u.). Beim Kochen mit Alkohol entsteht 4(?)-Brom-5(?)-äthoxy-4.5-dimethyl-hydrouracil (s. u.).

Verbindung $C_6H_{10}O_4N_2$ (4.5-Dioxy-4.5-dimethyl-hydrouracil $(HO)(CH_3)C{<}^{C(CH_3)(OH)\cdot NH}_{CO\text{————}NH}{>}CO$ oder Hydrat des 5-Methyl-5-acetyl-hydantoins $[CH_3\cdot C(OH)_2](CH_3)C{<}^{C\cdot NH}_{OC\cdot NH}{>}CO$?). *B.* Bei Einw. von verd. Kalilauge auf die vorangehende Verbindung (BEHREND, KIRCHER, *A.* **385**, 312). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Essigsäure). F: 168,5—169,5° (Zers.). — Verliert bei 96—98° das Krystallwasser, bei 106—108° ein zweites Mol H_2O.

4(?)-Brom-5(?)-äthoxy-2.6-dioxo-4.5-dimethyl-hexahydropyrimidin, 4(?)-Brom-5(?)-äthoxy-4.5-dimethyl-hydrouracil $C_8H_{13}O_3N_2Br = (C_2H_5\cdot O)(CH_3)C{<}^{CBr(CH_3)\cdot NH}_{CO\text{———}NH}{>}CO$ (?). *B.* Beim Kochen von 4(?)-Brom-5(?)-oxy-4.5-dimethyl-hydrouracil mit Alkohol (BEHREND, KIRCHER, *A.* **385**, 310). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 95—105° 4(?)-Brom-4(?)-methyl-5(?)-methylen-hydrouracil.

4(?)-Brom-5(?)-oxy-2.6-dioxo-1.4.5-trimethyl-hexahydropyrimidin, 4(?)-Brom-5(?)-oxy-1.4.5-trimethyl-hydrouracil $C_7H_{11}O_3N_2Br = (HO)(CH_3)C{<}^{CBr(CH_3)\cdot NH}_{CO\text{—}N(CH_3)}{>}CO$ (?). *B.* Beim Behandeln von 1.4.5-Trimethyl-uracil mit Bromwasser (BREMER, *A.* **378**, 203). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unscharf bei 127°. — Liefert beim Erhitzen für sich auf 95—115° oder beim Kochen mit Alkohol 4-Brom-1.4-dimethyl-5-methylen-hydrouracil(?) (S. 336). Beim Behandeln mit verd. Kalilauge entsteht eine Verbindung $C_7H_{12}O_4N_2$ (S. 485) (B., *A.* **378**, 190, 196).

Verbindung $C_7H_{12}O_4N_2$ (4.5-Dioxy-1.4.5-trimethyl-hydrouracil $(HO)(CH_3)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(OH)\cdot NH}{CO\text{———}N(CH_3)}>CO$ oder Hydrat des 3.5-Dimethyl-5-acetyl-hydantoins $[CH_3\cdot C(OH)_2](CH_3)C\genfrac{}{}{0pt}{}{\text{——}NH}{OC\cdot N(CH_3)}>CO$?). *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit verd. Kalilauge unter Kühlen und Rühren (BREMER, *A.* **378**, 190, 196). — Krystalle (aus Wasser). F: 165°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther, Benzol und Petroläther. — Ist sehr beständig gegen Kaliumpermanganat. Gibt mit Acetanhydrid ein Monoacetylderivat (s. u.), mit Phenylhydrazin in wäßr. Lösung eine Verbindung $C_{13}H_{18}O_3N_4$ (Nadeln; F: 155—158°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther).

Monoacetylderivat $C_9H_{14}O_5N_2$. *B.* Beim Auflösen der Verbindung $C_7H_{12}O_4N_2$ (s. o.) in siedendem Acetanhydrid (BREMER, *A.* **378**, 197). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 135—150°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Petroläther.

1-Phenyl-4(?)-brom-5(?)-oxy-2.6-dioxo-4.5-dimethyl-hexahydropyrimidin, 1-Phenyl-4(?)-brom-5(?)-oxy-4.5-dimethyl-hydrouracil $C_{12}H_{13}O_3N_2Br = (HO)(CH_3)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr(CH_3)\cdot NH}{CO\text{—}N(C_6H_5)}>CO(?)$. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-4.5-dimethyl-uracil mit Bromwasser (BREMER, *A.* **378**, 209). — Krystalle. Zersetzt sich langsam von 75° an; F: ca. 195°.

4-Brom-5-oxy-2.6-dioxo-4-methyl-5-brommethyl-hexahydropyrimidin (?), 4-Brom-5-oxy-4-methyl-5-brommethyl-hydrouracil (?) $C_6H_8O_3N_2Br_2 = (HO)(CH_2Br)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr(CH_3)\cdot NH}{CO\text{———}NH}>CO(?)$. *B.* Aus 4.5-Dimethyl-uracil beim Behandeln mit trocknem Brom und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BEHREND, KIRCHER, *A.* **385**, 312). Beim Behandeln von 4-Brom-4-methyl-5-methylen-hydrouracil (?) mit Bromwasser (B., K., *A.* **385**, 311). — Krystalle (aus Wasser). F: 165—167° (Zers.).

4-Brom-5-oxy-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-5-brommethyl-hexahydropyrimidin (?), 4-Brom-5-oxy-1.4-dimethyl-5-brommethyl-hydrouracil (?) $C_7H_{10}O_3N_2Br_2 = (HO)(CH_2Br)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr(CH_3)\cdot NH}{CO\text{—}N(CH_3)}>CO(?)$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-1.4-dimethyl-5-methylen-hydrouracil (?) mit Bromwasser (BREMER, *A.* **378**, 205). — Krystalle. F: 150° bis 151°. — Liefert beim Erhitzen 4-Brom-1.4-dimethyl-5-brommethylen-hydrouracil (?) (S. 336).

4-Brom-5-oxy-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-5-dibrommethyl-hexahydropyrimidin (?), 4-Brom-5-oxy-1.4-dimethyl-5-dibrommethyl-hydrouracil (?) $C_7H_9O_3N_2Br_3 = (HO)(CHBr_2)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr(CH_3)\cdot NH}{CO\text{—}N(CH_3)}>CO(?)$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-1.4-dimethyl-5-brommethylen-hydrouracil (?) mit Bromwasser (BREMER, *A.* **378**, 207). — Krystalle. Zersetzt sich bei 90—100° sowie beim Aufbewahren am Sonnenlicht.

2. ***3.6-Dioxo-2-methyl-5-oxymethyl-piperazin, Lactam des dl-Alanyl-dl-serins, „Alanylserinanhydrid“*** $C_6H_{10}O_3N_2 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}CH(CH_3)}{CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus dl-Alanyl-dl-serin beim Verestern mit Methanol und Chlorwasserstoff und Eintragen des Methylesters in methylalkoholisches Ammoniak unter Kühlung (E. FISCHER, ROESNER, *A.* **375**, 205). — Plättchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 228° (korr.). Löslich in 4—5 Tln. heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Essigester. Schmeckt bitter.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_4O_3N_2$.

1. ***2.5-Dioxy-4-oxo-dihydropyrimidin, 2.5-Dioxy-pyrimidon-(4) (Isobarbitursäure)*** $C_4H_4O_3N_2 = HO\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CH\text{—}N}>C\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{—}N}{CH\cdot NH}>C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4.5-Trioxo-hexahydropyrimidin, S. 408.

5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) bezw. 4-Oxy-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_8H_{12}O_2N_2S = C_2H_5\cdot O\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CH\text{—}N}>C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):N}{CH\text{——}N}>C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 55)*. Gibt bei der

Reduktion mit Natrium und Alkohol Trimethylendiamin (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **38**, 1858). Die Überführung in 5-Äthoxy-uracil gelingt auch durch Kochen mit Chloressigsäure in Wasser (J., J., *Am. Soc.* **37**, 2156).

2. ***2.6-Dioxy-4-oxo-dihydropyrimidin, 2.6-Dioxy-pyrimidon-(4) (Barbitursäure)*** $C_4H_4O_3N_2 = HC{<}\substack{CO—NH\\ C(OH)\cdot N}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidin, S. 410.

6-Methoxy-2-methylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin bezw. **4-Methoxy-2-methylmercapto-6-amino-pyrimidin** $C_6H_9ON_3S = HC{<}\substack{C(:NH)\cdot NH\\ C(O\cdot CH_3)\cdot N}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $HC{<}\substack{C(NH_2){=\!=}N\\ C(O\cdot CH_3)\cdot N}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 59)*. Die im *Hptw.* aufgeführte Verbindung war 1-Methyl-2-methylmercapto-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin (S. 487) (JOHNS, HENDRIX, *J. biol. Chem.* **20**, 158). — *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-2-methylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin *(Hptw. Bd. XXV, S. 11)* mit Natriummethylat-Lösung (J., H., *J. biol. Chem.* **20**, 157). In geringerer Menge neben 1-Methyl-2-methylmercapto-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin (S. 487) beim Behandeln von 2-Methylmercapto-6-amino-pyrimidon-(4) (S. 487) mit Dimethylsulfat und verd. Kalilauge (J., H., *J. biol. Chem.* **20**, 156). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 144°. Sublimiert langsam bei ca. 90°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Wasser.

3. ***5-Oxy-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 5-Oxy-uracil (Isobarbitursäure)*** $C_4H_4O_3N_2 = HO\cdot C{<}\substack{CO\cdot NH\\ CH\cdot NH}{>}CO$ ist desmotrop mit 2.4.5-Trioxo-hexahydropyrimidin, S. 408.

5-Äthoxy-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin bezw. **2.4-Dioxy-5-äthoxy-pyrimidin** $C_6H_8O_3N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C{<}\substack{CO\cdot NH\\ CH\cdot NH}{>}CO$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C{<}\substack{C(OH):N\\ CH——N}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **5-Äthoxy-uracil** *(S. 59)*. *B.* Beim Kochen von 5-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidon-(4) mit Chloressigsäure in Wasser (JOHNSON, JOYCE, *Am. Soc.* **37**, 2156). — F: 275°.

[4-Oxo-dihydropyrimidyl-(2)]-[4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidyl-(5)]-sulfid bezw. **[4-Oxy-pyrimidyl-(2)]-[4-oxy-2-mercapto-pyrimidyl-(5)]-sulfid** $C_8H_6O_2N_4S_2 = HC{<}\substack{CO\cdot NH\\ CH——N}{>}C\cdot S\cdot C{<}\substack{CO\cdot NH\\ CH\cdot NH}{>}CS$ bezw. $HC{<}\substack{C(OH):N\\ CH——N}{>}C\cdot S\cdot C{<}\substack{C(OH):N\\ CH——N}{>}C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von [4-Oxo-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-malonaldehydsäureäthylester (S. 461) mit Thioharnstoff und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **46**, 354). Entsteht auch wahrscheinlich beim Erhitzen von [4-Oxy-pyrimidyl-(2)-mercapto]-oxalessigsäurediäthylester mit Thioharnstoff und Natriumäthylat-Lösung (J., SH., *Am.* **46**, 355). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 285° und 295°. Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Quecksilbersalz. Gelb; unlöslich.

[6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)]-[4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidyl-(5)]-sulfid bezw. **[6-Oxy-4-methyl-pyrimidyl-(2)]-[4-oxy-2-mercapto-pyrimidyl-(5)]-sulfid** $C_9H_8O_2N_4S_2 = HC{<}\substack{C(CH_3)\cdot N\\ CO—NH}{>}C\cdot S\cdot C{<}\substack{CO\cdot NH\\ CH\cdot NH}{>}CS$ bezw. $HC{<}\substack{C(CH_3)\cdot N\\ C(OH){=}N}{>}C\cdot S\cdot C{<}\substack{C(OH):N\\ CH——N}{>}C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus [6-Oxo-4-methyl-dihydropyrimidyl-(2)-mercapto]-malonaldehydsäureäthylester (JOHNSON, SHEPARD, *Am.* **46**, 359). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht unterhalb 300°. — Quecksilbersalz. Orangefarben.

4. ***2-Oxy-4.5-dioxo-tetrahydropyrimidin (Isobarbitursäure)*** $C_4H_4O_3N_2 = OC{<}\substack{CO\cdot NH\\ CH_2—N}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4.5-Trioxo-hexahydropyrimidin, S. 408.

2-Äthylmercapto-4-oxo-5-carbäthoxyimino-tetrahydropyrimidin bezw. **4-Oxy-2-äthylmercapto-5-carbäthoxyamino-pyrimidin (2-Äthylmercapto-5-carbäthoxy-amino-pyrimidon-(4))** $C_9H_{13}O_3N_3S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot N:C{<}\substack{CO\cdot NH\\ CH_2—N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HN\cdot C{<}\substack{C(OH):N\\ CH——N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 62)*. Gibt mit Phosphormolybdänsäure eine blaue Färbung (JOHNSON, JOHNS, *Am. Soc.* **36**, 978).

5. ***2-Oxy-4.6-dioxo-tetrahydropyrimidin (Barbitursäure)*** $C_4H_4O_3N_2 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-N}{CO\cdot NH}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidin, S. 410.

2-Methylmercapto-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin bezw. **4-Oxy-2-methylmercapto-6-amino-pyrimidin (2-Methylmercapto-6-amino-pyrimidon-(4))** $C_5H_7ON_3S = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)\cdot N}{CO-NH}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2)\cdot N}{C(OH)=N}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 63)*. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 6-Oxo-4-imino-2-thion-hexahydropyrimidin *(Hptw. Bd. XXIV, S. 476)* in verd. Kalilauge mit Dimethylsulfat (JOHNS, BAUMANN, *J. biol. Chem.* **14**, 384). — Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure 2-Methylmercapto-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydropyrimidin (J., B.). Liefert bei weiterem Behandeln mit Dimethylsulfat und verd. Kalilauge 6-Methoxy-2-methylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin (S. 486) und als Hauptprodukt 1-Methyl-2-methylmercapto-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin (s. u.) (JOHNS, HENDRIX, *J. biol. Chem.* **20**, 156).

1-Methyl-2-methylmercapto-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin (1-Methyl-2-methylmercapto-6-amino-pyrimidon-(4)) $C_6H_9ON_3S = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)\cdot N}{CO\cdot N(CH_3)}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 6-Oxo-4-imino-2-thion-hexahydropyrimidin *(Hptw. Bd. XXIV, S. 476)* mit je 2 Mol Methyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (JOHNSON, JOHNS, *Am.* **34**, 182; vgl. JOHNS, HENDRIX, *J. biol. Chem.* **20**, 158). Neben geringeren Mengen 6-Methoxy-2-methylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin (S. 486) beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Dimethylsulfat und verd. Kalilauge (J., H., *J. biol. Chem.* **20**, 157). — Prismen (aus Alkohol). F: 255° (J., H.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol (J., H.). — Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure 1-Methyl-2-methylmercapto-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydropyrimidin (S. 515) (J., H.).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_6O_3N_2$.

1. ***5-Oxy-2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin (5-Oxy-4-methyl-uracil)*** $C_5H_6O_3N_2 = HO\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot NH}{CO-NH}{>}CO$.

5-Phenoxy-2.6-dioxo-4-chlormethyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2.6-Dioxy-5-phenoxy-4-chlormethyl-pyrimidin** $C_{11}H_9O_3N_2Cl = C_6H_5\cdot O\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2Cl)\cdot NH}{CO-NH}{>}CO$ bezw. $C_6H_5\cdot O\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2Cl)\cdot N}{C(OH)=N}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **5-Phenoxy-4-chlormethyl-uracil.** *B.* Beim Erhitzen von 5-Phenoxy-2.6-dioxo-4-phenoxymethyl-tetrahydropyrimidin (S. 513) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—150° (JOHNSON, HILL, *Am.* **48**, 303). — Tafeln (aus Alkohol). F: 248°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Benzol.

2. ***2.6-Dioxo-4-oxymethyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***2.6-Dioxy-4-oxymethyl-pyrimidin*** $C_5H_6O_3N_2 = HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot OH)\cdot NH}{CO-NH}{>}CO$ bezw. $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot OH)\cdot N}{C(OH)=N}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***4-Oxymethyl-uracil.*** *B.* Aus 4-Chlormethyl-uracil (S. 328) bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Silbersulfat und Wasser und mit Barytwasser (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **36**, 1746). — Tafeln (aus Wasser). Sintert bei ca. 240°; zersetzt sich bei 254°. — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor 4-Methyl-uracil.

2.6-Dioxo-4-äthoxymethyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2.6-Dioxy-4-äthoxymethyl-pyrimidin** $C_7H_{10}O_3N_2 = HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot NH}{CO-NH}{>}CO$ bezw. $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot N}{C(OH)=N}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **4-Äthoxymethyl-uracil.** *B.* Beim Kochen der nachfolgenden Verbindung mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **36**, 1745). — Prismen (aus Alkohol). F: 175°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° 4-Chlormethyl-uracil (S. 328).

6-Oxo-2-thion-4-äthoxymethyl-tetrahydropyrimidin bezw. **6-Oxy-2-mercapto-4-äthoxymethyl-pyrimidin** $C_7H_{10}O_2N_2S = HC\!<\!{C(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot NH \atop CO\text{———}NH}\!>\!CS$ bezw. $HC\!<\!{C(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot N \atop C(OH)\text{===}N}\!>\!C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von γ-Äthoxy-acetessigsäureäthylester mit Thioharnstoff und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **36**, 1745). — Prismen (aus Wasser). F: 180° bis 181°. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_8O_3N_2$.

1. ***2.6-Dioxo-4-[α-oxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin (4-[α-Oxy-äthyl]-uracil)*** $C_6H_8O_3N_2 = HC\!<\!{C[CH(OH)\cdot CH_3]\cdot NH \atop CO\text{———}NH}\!>\!CO$.

2.6 - Dioxo - 4 - [α - äthoxy - äthyl] - tetrahydropyrimidin bezw. **2.6 - Dioxy-4-[α-äthoxy-äthyl]-pyrimidin** $C_8H_{12}O_3N_2 = HC\!<\!{C[CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3]\cdot NH \atop CO\text{———}NH}\!>\!CO$ bezw. $HC\!<\!{C[CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3]\cdot N \atop C(OH)\text{===}N}\!>\!C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **4-[α-Äthoxy-äthyl]-uracil.** *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxo-2-thion-[α-äthoxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin (s. u.) mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **38**, 1851). — Prismen (aus Wasser). F: 184—186°. — Gibt beim Bromieren in Eisessig 5-Brom-2.6-dioxo-4-[α-äthoxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin (J., H., *Am. Soc.* **38**, 1851). Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure auf 130—140° 4.5-Dimethyl-imidazolon-(2) (J., H., *Am. Soc.* **38**, 1851; **39**, 1716).

5 - Brom - 2.6 - dioxo - 4 - [α - äthoxy - äthyl] - tetrahydropyrimidin bezw. **5-Brom-2.6 - dioxy - 4 - [α - äthoxy - äthyl] - pyrimidin** $C_8H_{11}O_3N_2Br = BrC\!<\!{C[CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3]\cdot NH \atop CO\text{———}NH}\!>\!CO$ bezw. $BrC\!<\!{C[CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3]\cdot N \atop C(OH)\text{===}N}\!>\!C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **5-Brom-4-[α-äthoxy-äthyl]-uracil.** *B.* Beim Bromieren der vorangehenden Verbindung in Eisessig (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **38**, 1851). — Prismen (aus Wasser). F: 206°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

6-Oxo-2-thion-4-[α-äthoxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin bezw. **6 - Oxy - 2 - mercapto-4-[α-äthoxy-äthyl]-pyrimidin** $C_8H_{12}O_2N_2S = HC\!<\!{C[CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3]\cdot NH \atop CO\text{———}NH}\!>\!CS$ bezw. $HC\!<\!{C[CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3]\cdot N \atop C(OH)\text{===}N}\!>\!C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von γ-Äthoxy-γ-methyl-acetessigsäureäthylester mit Thioharnstoff und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **38**, 1850). — Prismen (aus Wasser). F: 206—208°.

2. ***2-Oxy-4.6-dioxo-5-äthyl-tetrahydropyrimidin (5-Äthyl-barbitursäure)*** $C_6H_8O_3N_2 = C_2H_5\cdot HC\!<\!{CO\text{—}N \atop CO\cdot NH}\!>\!C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-5-äthyl-hexahydropyrimidin, S. 416.

2-Äthoxy-4.6-dioxo-5-äthyl-tetrahydropyrimidin bezw. **4.6-Dioxy-2-äthoxy-5-äthyl-pyrimidin** $C_8H_{12}O_3N_2 = C_2H_5\cdot HC\!<\!{CO\text{—}N \atop CO\cdot NH}\!>\!C\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot C\!<\!{C(OH)\cdot N \atop C(OH):N}\!>\!C\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von O-Äthyl-isoharnstoff mit Äthylmalonsäuredichlorid in alkal. Medium (BAYER & Co., D. R. P. 249907; *C.* **1912** II, 776; *Frdl.* **11**, 929). — Krystalle (aus Alkohol). F: 211°. Schwer löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure entsteht 5-Äthyl-barbitursäure (S. 416).

3. ***2.6-Dioxo-5-methyl-4-oxymethyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***2.6-Dioxy-5-methyl-4-oxymethyl-pyrimidin*** $C_6H_8O_3N_2 = CH_3\cdot C\!<\!{C(CH_2\cdot OH)\cdot NH \atop CO\text{———}NH}\!>\!CO$ bezw. $CH_3\cdot C\!<\!{C(CH_2\cdot OH)\cdot N \atop C(OH)\text{===}N}\!>\!C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***5-Methyl-4-oxymethyl-uracil.*** *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-4-acetoxymethyl-uracil (S. 489) mit Barytwasser (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **35**, 596; *J. biol. Chem.* **14**, 319). — Nadeln (aus Wasser). F: 224—225° (Zers.). — Bleibt beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure auf 120—130° unverändert. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor 4.5-Dimethyl-uracil.

2.6-Dioxo-5-methyl-4-äthoxymethyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2.6-Dioxy-5-methyl-4-äthoxymethyl-pyrimidin** $C_8H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot NH\\ CO\text{———————}NH\end{matrix}{>}CO$ bezw. $CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot N\\ C(OH)\text{=======}N\end{matrix}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **5-Methyl-4-äthoxymethyl-uracil.** *B.* Beim Kochen von 6-Oxo-2-thion-5-methyl-4-äthoxymethyl-tetrahydropyrimidin (s. u.) mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **35**, 594; *J. biol. Chem.* **14**, 317). — Krystalle (aus Wasser). F: 220°. Löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 125—130° 5-Methyl-4-chlormethyl-uracil.

2.6-Dioxo-5-methyl-4-acetoxymethyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2.6-Dioxy-5-methyl-4-acetoxymethyl-pyrimidin** $C_8H_{10}O_4N_2 =$ $CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\\ CO\text{———————}NH\end{matrix}{>}CO$ bezw. $CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot N\\ C(OH)\text{=======}N\end{matrix}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **5-Methyl-4-acetoxymethyl-uracil.** *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-4-chlormethyl-uracil mit Silberacetat in wäßr. Lösung (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **35**, 595; *J. biol. Chem.* **14**, 318). — Mikroskopische Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 260—261° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

6-Oxo-2-thion-5-methyl-4-äthoxymethyl-tetrahydropyrimidin bezw. **6-Oxy-2-mercapto-5-methyl-4-äthoxymethyl-pyrimidin** $C_8H_{12}O_2N_2S =$ $CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot NH\\ CO\text{———————}NH\end{matrix}{>}CS$ bezw. $CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot N\\ C(OH)\text{=======}N\end{matrix}{>}C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von γ-Äthoxy-α-methyl-acetessigsäureäthylester mit Thioharnstoff und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **35**, 594; *J. biol. Chem.* **14**, 316). — Tafeln (aus 95%igem Alkohol). F: 191—192°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme.

4. ***2.6-Dioxo-4-methyl-5-oxymethyl-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***2.6-Dioxy-4-methyl-5-oxymethyl-pyrimidin*** $C_6H_8O_3N_2 = HO\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot NH\\ CO\text{——}NH\end{matrix}{>}CO$ bezw. $HO\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot N\\ C(OH)\text{=}N\end{matrix}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***4-Methyl-5-oxymethyl-uracil.*** *B.* Beim Behandeln von 4-Methyl-uracil mit Formaldehyd in saurer oder alkalischer Lösung (BEHREND, KIRCHER, *A.* **385**, 295). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 305—310°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4.5-Dimethyl-uracil und Bis-[2.6-dioxy-4-methyl-pyrimidyl-(5)]-methan(?) (Syst. No. 4171); letztgenannte Verbindung entsteht auch beim Erhitzen mit 4-Methyl-uracil. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in 4-Methyl-uracil und Formaldehyd. Beim Kochen mit verd. Salzsäure erhält man Bis-[2.6-dioxy-4-methyl-pyrimidyl-(5)-methyl]-äther(?). — $NaC_6H_7O_3N_2$. Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in ca. 10 Tln. siedendem Wasser.

Bis-[2.6-dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidyl-(5)-methyl]-äther (?) bezw. **Bis-[2.6-dioxy-4-methyl-pyrimidyl-(5)-methyl]-äther (?)** $C_{12}H_{14}O_5N_4 =$ $\left[OC{<}\begin{matrix}NH\cdot C(CH_3)\\ NH\text{——}CO\end{matrix}{>}C\cdot CH_2\right]_2O$(?) bezw. $\left[HO\cdot C{<}\begin{matrix}N\cdot C(CH_3)\\ N:C(OH)\end{matrix}{>}C\cdot CH_2\right]_2O$(?). *B.* Beim Kochen von 4-Methyl-5-oxymethyl-uracil mit verd. Salzsäure (BEHREND, KIRCHER, *A.* **385**, 298). — Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich bei 303—307°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Salzsäure.

5. ***2.4-Dioxo-1.5-[β-oxy-trimethylen]-imidazolidin, Lactam des 1-Aminoformyl-4-oxy-prolins, 1.5-[β-Oxy-trimethylen]-hydantoin*** $C_6H_8O_3N_2 = HN{<}\begin{matrix}CO\text{—}CH\text{—}CH_2\\ CO\text{—}N\text{——}CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot OH$.

3-Phenyl-2.4-dioxo-1.5-[β-oxy-trimethylen]-imidazolidin, Lactam des 1-Anilinoformyl-4-oxy-prolins, 3-Phenyl-1.5-[β-oxy-trimethylen]-hydantoin $C_{12}H_{12}O_3N_2 =$ $C_6H_5\cdot N{<}\begin{matrix}CO\text{—}CH\text{—}CH_2\\ CO\text{—}N\text{——}CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot OH$.

a) **Rechtsdrehende, bei 130—131° schmelzende Form, Lactam des 1-Anilinoformyl-d-a-[4-oxy-prolins].** *B.* Beim Behandeln von 1-Anilinoformyl-d-a-[4-oxy-prolin] (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 545) mit 5n-Salzsäure (LEUCHS, BORMANN, *B.* **52**, 2092). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 70°, wasserfrei bei 130—131°. $[\alpha]_D^{18}$: +49,2° (Wasser; p = 0,8).

b) Linksdrehende, bei 122—123° schmelzende Form, Lactam des 1-Anilinoformyl-l-a-[4-oxy-prolins]. *B.* Beim Eindampfen von 1-Anilinoformyl-l-a-[4-oxy-prolin] mit verd. Salzsäure (L., BREWSTER, *B.* **46**, 992). — Nadeln oder Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig gegen 72°, wasserfrei bei 122—123°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Äther, Chloroform und Essigester, schwerer in Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: —50,7° (Wasser; p = 0,9).

c) Inaktive, bei 156—158° schmelzende Form, Lactam des 1-Anilinoformyl-dl-b-[4-oxy-prolins] *(S. 65)*. *B.* Beim Kochen von 1-Anilino-dl-b-[4-oxy-prolin] mit 10%iger Schwefelsäure (L., BR., *B.* **46**, 998).

d) Rechtsdrehende, bei 156—158° schmelzende Form, Lactam des 1-Anilinoformyl-d-b-[4-oxy-prolins]. *B.* Beim Eindampfen von 1-Anilinoformyl-d-b-[4-oxy-prolin] (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 546) mit verd. Salzsäure (LEUCHS, BREWSTER, *B.* **46**, 997). — Krystalle (aus Wasser). F: 156—158°. $[\alpha]_D^{20}$: +54,2° (Wasser; p = 1).

e) Linksdrehende, bei 156—158° schmelzende Form, Lactam des 1-Anilinoformyl-l-b-[4-oxy-prolins]. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 1-Anilinoformyl-l-b-[4-oxy-prolin] (L., BR., *B.* **46**, 996). — Prismen (aus Wasser). F: 156—158°. Leicht löslich in heißem Wasser, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform und Essigester in der Wärme, schwer in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —55,4° (Wasser; p = 1).

3-Phenyl-1.5-[β-oxy-trimethylen]-2-thio-hydantoin, Lactam des 1-Anilino-thioformyl-4-oxy-prolins oder **5-Oxo-2-phenylimino-3.4-[β-oxy-trimethylen]-thiazolidin** $C_{12}H_{12}O_2N_2S$, Formel I oder II.

I. $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CO\cdot CH\cdot CH_2\\ CS-N-CH_2\end{matrix}>CH\cdot OH$ II. $S<\begin{matrix}CO-\!\!-\!\!-CH\cdot CH_2\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N-CH_2\end{matrix}>CH\cdot OH$

a) Schwerer lösliche Form. *B.* Aus 1-Anilinothioformyl-dl-a-[4-oxy-prolin] (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 545) beim Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbad (LEUCHS, BORMANN, *B.* **52**, 2096). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 145—148°. Löslich in ca. 39 Tln. heißem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerer in Äther; unlöslich in Soda- und Alkalidicarbonat-Lösung.

b) Leichter lösliche Form. *B.* Aus 1-Anilinothioformyl-dl-b-[4-oxy-prolin] (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 546) beim Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbad (LEUCHS, BORMANN, *B.* **52**, 2097). — Nadeln (aus Wasser). F: 146—148°. Löslich in ca. 24 Tln. heißem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und heißem Benzol, schwerer in Äther.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_{10}O_3N_2$.

1. ***2-Oxy-6-oxo-5-methyl-4-[α-oxy-äthyl]-dihydropyrimidin*** $C_7H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C<\begin{matrix}C[CH(OH)\cdot CH_3]\cdot N\\ CO-\!\!-\!\!-NH\end{matrix}>C\cdot OH$.

S-[6-Oxo-5-methyl-4-(α-äthoxy-äthyl)-dihydropyrimidyl-(2)]-thioglykolsäure-äthylester bezw. **S-[6-Oxy-5-methyl-4-(α-äthoxy-äthyl)-pyrimidyl-(2)]-thioglykolsäureäthylester** $C_{13}H_{20}O_4N_2S = CH_3\cdot C<\begin{matrix}C[CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3]\cdot N\\ CO-\!\!-\!\!-NH\end{matrix}>C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C<\begin{matrix}C[CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3]\cdot N\\ C(OH)=\!=\!=N\end{matrix}>C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxo-2-thion-5-methyl-4-[α-äthoxy-äthyl]-tetrahydro-pyrimidin (S. 491) mit Chloressigsäureäthylester und Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **39**, 1922). — Prismen (aus Alkohol). F: 119°.

2. ***2.6-Dioxo-5-methyl-4-[α-oxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin*** bezw. ***2.6-Dioxy-5-methyl-4-[α-oxy-äthyl]-pyrimidin*** $C_7H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C<\begin{matrix}C[CH(OH)\cdot CH_3]\cdot NH\\ CO-\!\!-\!\!-NH\end{matrix}>CO$ bezw. $CH_3\cdot C<\begin{matrix}C[CH(OH)\cdot CH_3]\cdot N\\ C(OH)=\!=\!=N\end{matrix}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***5-Methyl-4-[α-oxy-äthyl]-uracil***. *B.* In geringer Menge aus 2.6-Dioxo-5-methyl-4-[α-äthoxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin durch $\frac{1}{2}$-stdg. Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,4) auf 180° oder durch $2\frac{1}{2}$-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 110° (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **39**, 1923). — Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 219—220°. — Unbeständig; geht bei Einw. von heißen Mineralsäuren leicht in 4-Methyl-5-äthyl-imidazolon-(2) über.

2.6-Dioxo-5-methyl-4-[α-methoxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin bezw. **2.6-Dioxy-5-methyl-4-[α-methoxy-äthyl]-pyrimidin** $C_8H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C<\begin{matrix}C[CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_3]\cdot NH\\ CO-\!\!-\!\!-NH\end{matrix}>CO$ bezw. $CH_3\cdot C<\begin{matrix}C[CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_3]\cdot N\\ C(OH)=\!=\!=N\end{matrix}>C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **5-Methyl-4-[α-methoxy-äthyl]-uracil**. *B.* Beim Kochen

von 6-Oxo-2-thion-5-methyl-4-[α-methoxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin (s. u.) mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **39**, 1923). — Prismen (aus Alkohol). F: 217°. — Gibt bei längerem Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure 4-Methyl-5-äthyl-imidazolon-(2).

2.6-Dioxo-5-methyl-4-[α-äthoxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin bezw. **2.6-Dioxy-5-methyl-4-[α-äthoxy-äthyl]-pyrimidin** $C_9H_{14}O_3N_2$ = $CH_3\cdot C{<}\substack{C[CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3]\cdot NH\\ CO\text{————————}NH}{>}CO$ bezw. $CH_3\cdot C{<}\substack{C[CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3]\cdot N\\ C(OH)\text{========}N}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **5-Methyl-4-[α-äthoxy-äthyl]-uracil.** *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxo-2-thion-5-methyl-4-[α-äthoxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin (s. u.) mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **39**, 1923). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 176°. — Liefert bei kürzerem Erhitzen mit konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure geringe Mengen 5-Methyl-4-[α-oxy-äthyl]-uracil (S. 490); bei anhaltendem Erhitzen im Rohr auf 110° erhält man nur 4-Methyl-5-äthyl-imidazolon-(2).

6-Oxo-2-thion-5-methyl-4-[α-methoxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin bezw. **6-Oxy-2-mercapto-5-methyl-4-[α-methoxy-äthyl]-pyrimidin** $C_8H_{12}O_2N_2S$ = $CH_3\cdot C{<}\substack{C[CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_3]\cdot NH\\ CO\text{————————}NH}{>}CS$ bezw. $CH_3\cdot C{<}\substack{C[CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_3]\cdot N\\ C(OH)\text{========}N}{>}C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von γ-Methoxy-α.γ-dimethyl-acetessigsäure-äthylester mit Thioharnstoff und Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **39**, 1923). — Tafeln (aus Wasser). F: 207°. Schwer löslich in Wasser.

6-Oxo-2-thion-5-methyl-4-[α-äthoxy-äthyl]-tetrahydropyrimidin bezw. **6-Oxy-2-mercapto-5-methyl-4-[α-äthoxy-äthyl]-pyrimidin** $C_9H_{14}O_2N_2S$ = $CH_3\cdot C{<}\substack{C[CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3]\cdot NH\\ CO\text{————————}NH}{>}CS$ bezw. $CH_3\cdot C{<}\substack{C[CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3]\cdot N\\ C(OH)\text{========}N}{>}C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus γ-Äthoxy-α.γ-dimethyl-acetessigsäureäthylester (JOHNSON, HADLEY, *Am. Soc.* **39**, 1922). — Prismen (aus Essigsäure). F: 222°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in heißem Eisessig.

5. 2-Oxy-4.6-dioxo-5.5-diäthyl-tetrahydropyrimidin (5.5-Diäthyl-barbitursäure) $C_8H_{12}O_3N_2$ = $(C_2H_5)_2C{<}\substack{CO\text{—}N\\ CO\cdot NH}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin, S. 416.

2-Methoxy-4.6-dioxo-5.5-diäthyl-tetrahydropyrimidin $C_9H_{14}O_3N_2$ = $(C_2H_5)_2C{<}\substack{CO\text{—}N\\ CO\cdot NH}{>}C\cdot O\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von O-Methyl-isoharnstoff mit Diäthylmalonsäuredichlorid in alkal. Medium (BAYER & Co., D. R. P. 249907; *C.* **1912** II, 776; *Frdl.* **11**, 929). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Liefert beim Behandeln mit 30%iger Salzsäure 5.5-Diäthyl-barbitursäure (S. 416).

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3N_2$.

1. 2-Oxy-6-oxo-4-formyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-pyrimidon-(6)-aldehyd-(4) (Uracil-aldehyd-(4)) $C_5H_4O_3N_2$ = $HC{<}\substack{C(CHO)\cdot N\\ CO\text{——}NH}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-formyl-tetrahydropyrimidin, S. 419.

2-Äthylmercapto-pyrimidon-(6)-aldehyd-(4) bezw. **6-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin-aldehyd-(4)** $C_7H_8O_2N_2S$ = $HC{<}\substack{C(CHO)\cdot N\\ CO\text{——}NH}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $HC{<}\substack{C(CHO)\cdot N\\ C(OH)\text{=}N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eindampfen von 2-Äthylmercapto-pyrimidon-(6)-aldehyd-(4)-diäthylacetal (S. 492) mit verd. Salzsäure (JOHNSON, CRETCHER, *Am. Soc.* **37**, 2150). — Prismen. F: 145°. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol. Löslich in verd. Salzsäure.

2-Methylmercapto-pyrimidon-(6)-aldehyd-(4)-diäthylacetal bezw. **6-Oxy-2-methylmercapto-pyrimidin-aldehyd-(4)-diäthylacetal** $C_{10}H_{16}O_3N_2S$ = $HC{<}\substack{C[CH(O\cdot C_2H_5)_2]\cdot N\\ CO\text{————————}NH}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $HC{<}\substack{C[CH(O\cdot C_2H_5)_2]\cdot N\\ C(OH)\text{========}N}{>}C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Thio-uracil-aldehyd-(4)-diäthylacetal (S. 420) mit Methyljodid und Natrium-

methylat-Lösung auf dem Wasserbad (Johnson, Cretcher, *Am. Soc.* 37, 2150). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133°.

2-Äthylmercapto-pyrimidon-(6)-aldehyd-(4)-diäthylacetal bezw. **6-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin-aldehyd-(4)-diäthylacetal** $C_{11}H_{18}O_3N_2S$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C[CH(O\cdot C_2H_5)_2]\cdot N}{CO\text{———————}NH}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C[CH(O\cdot C_2H_5)_2]\cdot N}{C(OH)\text{=======}N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Thio-uracil-aldehyd-(4)-diäthylacetal (S. 420) mit Äthylbromid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (Johnson, Cretcher, *Am. Soc.* 37, 2150). — Nadeln (aus Wasser). F: 128° (J., C.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol (J., C.). — Gibt beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid bis auf 80° und nachfolgenden Behandeln mit Wasser 6-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-aldehyd-(4) (S. 467) (J., Mikeska, *Am. Soc.* 41, 813). Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Uracil-aldehyd-(4) (S. 419), beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad 2-Äthylmercapto-pyrimidon-(6)-aldehyd-(4) (J., C.).

2-Äthylmercapto-6-imino-dihydropyrimidin-aldehyd-(4)-imid bezw. **2-Äthylmercapto-6-amino-pyrimidin-aldehyd-(4)-imid** $C_7H_{10}N_4S$ = $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH:NH)\cdot N}{C(:NH)\text{—}NH}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH:NH)\cdot N}{C(NH_2)\text{===}N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin-aldehyd-(4) mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 119—124° (Johnson, Mikeska, *Am. Soc.* 41, 814). — Prismen (aus Alkohol). F: 182°. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Säuren.

2. 2-Oxy-6-oxo-5-methyl-4-formyl-dihydropyrimidin, 2-Oxy-5-methyl-pyrimidon-(6)-aldehyd-(4) (5-Methyl-uracil-aldehyd-(4))

$C_6H_6O_3N_2 = CH_3\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CHO)\cdot N}{CO\text{——}NH}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-5-methyl-4-formyl-tetrahydropyrimidin, S. 420.

2-Äthylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(6)-aldehyd-(4) bezw. **6-Oxy-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin-aldehyd-(4)** $C_8H_{10}O_2N_2S = CH_3\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CHO)\cdot N}{CO\text{——}NH}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CHO)\cdot N}{C(OH)=N}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eindampfen des Diäthylacetals (s. u.) mit 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (Johnson, Cretcher, *J. biol. Chem.* 26, 111). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Eisessig. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Siedehitze.

Diäthylacetal $C_{12}H_{20}O_3N_2S = CH_3\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C[CH(O\cdot C_2H_5)_2]\cdot N}{CO\text{———————}NH}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Diäthylacetal des 6-Oxy-2-mercapto-5-methyl-pyrimidin-aldehyds-(4) (S. 421) beim Kochen mit Äthylbromid und Natriumäthylat-Lösung (Johnson, Cretcher, *J. biol. Chem.* 26, 110). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

Oxim $C_8H_{11}O_2N_3S = CH_3\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH:N\cdot OH)\cdot N}{CO\text{—————}NH}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Form. Prismen (aus 60%iger Essigsäure). Zersetzt sich bei ca. 235° (Johnson, Cretcher, *J. biol. Chem.* 26, 111). Leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{16}ON_4S = CH_3\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N}{CO\text{——————}NH}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Form. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 238° (Johnson, Cretcher, *J. biol. Chem.* 26, 111). Löslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3N_2$.

1. 7.8-Dioxy-1-oxo-1.2-dihydro-phthalazin, 7.8-Dioxy-phthalazon-(1), Noropiazon $C_8H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.

HO· CH=N CO—NH HO

2-Phenyl-7.8-dimethoxy-phthalazon-(1), N-Phenyl-opiazon $C_{16}H_{14}O_3N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:N}{CO\cdot N\cdot C_6H_5}$ *(S. 67). B.* Bei kurzem Kochen von 3-Phenylhydrazino-mekonin (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 98) mit Eisessig (Mitter, Sen, *Soc.* 111, 992). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 175°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_8O_3N_2$.

1. ***2-Oxo-4-[3.4-dioxy-phenyl]-Δ^4-imidazolin, 4-[3.4-Dioxy-phenyl]-imidazolon-(2)*** $C_9H_8O_3N_2 = \left.\begin{array}{l}(HO)_2C_6H_3\cdot C\cdot NH\\ \quad\quad\quad\quad HC\cdot NH\end{array}\right\rangle CO$.

4-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-imidazolthion-(2) bezw. 2-Mercapto-4(bezw. 5)-[3.4-dimethoxy-phenyl]-imidazol $C_{11}H_{12}O_2N_2S = \left.\begin{array}{l}(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C\cdot NH\\ \quad\quad\quad\quad HC\cdot NH\end{array}\right\rangle CS$ bezw. $\left.\begin{array}{l}(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C{-\!\!-}N\\ \quad\quad\quad\quad HC\cdot NH\end{array}\right\rangle C\cdot SH$ bezw. $\left.\begin{array}{l}(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C\cdot NH\\ \quad\quad\quad\quad HC{-\!\!-}N\end{array}\right\rangle C\cdot SH$. *B.* Beim Erwärmen von ω-Amino-3.4-dimethoxy-acetophenon-hydrochlorid mit Kaliumrhodanid und Wasser auf dem Wasserbad (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1053). — Bitter schmeckendes, gelbliches Pulver (aus Alkohol). F: 131—132° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit 10%iger Salpetersäure oder mit alkoh. Äthylnitrit-Lösung auf dem Wasserbad 4(bezw. 5)-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-imidazol (S. 148) und Veratrumsäure; beim Oxydieren mit alkoh. Platinchlorwasserstoffsäure entsteht lediglich 4(bezw. 5)-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-imidazol. Bei der Einw. von Goldchlorwasserstoffsäure entsteht eine blaue Färbung.

4-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-selenoimidazolon-(2) bezw. 2-Hydroselen-4(bezw. 5)-[3.4-dimethoxy-phenyl]-imidazol $C_{11}H_{12}O_2N_2Se = \left.\begin{array}{l}(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C\cdot NH\\ \quad\quad\quad\quad HC\cdot NH\end{array}\right\rangle CSe$ bezw. $\left.\begin{array}{l}(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C{-\!\!-}N\\ \quad\quad\quad\quad HC\cdot NH\end{array}\right\rangle C\cdot SeH$ bezw. $\left.\begin{array}{l}(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C\cdot NH\\ \quad\quad\quad\quad HC{-\!\!-}N\end{array}\right\rangle C\cdot SeH$. *B.* Beim Erwärmen von ω-Amino-3.4-dimethoxy-acetophenon-hydrochlorid mit Kaliumselenocyanat in Alkohol auf dem Wasserbad (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1056). — Krystallpulver (aus Methanol). F: ca. 115—117°; zersetzt sich bei 120°. Löslich in heißem Wasser. — Beim Aufbewahren, bei längerer Einw. von heißem Wasser oder beim Behandeln mit Säuren wird Selen abgeschieden unter Bildung von 4(bezw. 5)-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-imidazol.

2. ***2.5-Dioxo-4-[4-oxy-phenyl]-imidazolidin, 5-[4-Oxy-phenyl]-hydantoin*** $C_9H_8O_3N_2 = \left.\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\\ \quad\quad\quad\quad OC\cdot NH\end{array}\right\rangle CO$.

2.5-Dioxo-4-[4-methoxy-phenyl]-imidazolidin, 5-[4-Methoxy-phenyl]-hydantoin $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \left.\begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\\ \quad\quad\quad\quad OC\cdot NH\end{array}\right\rangle CO$. *B.* Aus α-Carbäthoxyamino-4-methoxy-phenylessigsäureamid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 660) beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Ansäuern (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* **99**, 323). — Krystalle (aus Wasser). F: 188—189°.

2-Oxo-5-thion-4-[4-methoxy-phenyl]-imidazolidin, 5-[4-Methoxy-phenyl]-4-thio-hydantoin $C_{10}H_{10}O_2N_2S = \left.\begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\\ \quad\quad\quad\quad SC\cdot NH\end{array}\right\rangle CO$. *B.* Aus α-Carbäthoxy-amino-4-methoxy-phenylthioessigsäureamid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 660) beim Erwärmen mit verd. Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern mit verd. Salzsäure (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 1212). — Gelb. Zersetzt sich bei ca. 263°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in siedendem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_3N_2$.

1. ***2.6-Dioxo-4-[2-oxy-phenyl]-hexahydropyrimidin, 4-[2-Oxy-phenyl]-hydrouracil*** $C_{10}H_{10}O_3N_2 = H_2C\left\langle\begin{array}{l}CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot NH\\ CO{-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-}NH\end{array}\right\rangle CO$. *B.* Man erwärmt β-Amino-hydro-o-cumarsäure mit Kaliumcyanat und Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbad, versetzt dann mit Salzsäure und erhitzt zum Sieden (POSNER, HESS, *B.* **46**, 3821). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 239—241°. Unlöslich in Säuren, Ammoniak und Soda-Lösung, löslich in Natronlauge.

2. ***2.5-Dioxo-4-[2-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[2-Oxy-benzyl]-hydantoin*** („o-Tyrosinhydantoin") $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \left.\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\\ \quad\quad\quad\quad\quad OC\cdot NH\end{array}\right\rangle CO$. *B.* Beim Erhitzen von 5-[2-Oxy-benzyl]-2-thio-hydantoin (S. 494) mit wäßr. Chloressigsäure-Lösung

auf 130° (Johnson, Scott, *Am. Soc.* **37**, 1852). Durch Reduktion von 5-Salicylal-hydantoin mit Natriumamalgam und Natronlauge bei 80° (J., Sc.). — Prismen (aus Wasser). F: 205° bis 206°. — Liefert bei längerem Erwärmen mit Barytwasser o-Tyrosin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 661).

2.5-Dioxo-4-[2-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[2-Methoxy-benzyl]-hydantoin $C_{11}H_{12}O_3N_2 = \begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\\ \qquad\qquad\quad OC\cdot NH\end{array}\!\!>CO$. *B.* Beim Erwärmen von α-Ureido-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure mit verd. Salzsäure (Johnson, Scott, *Am. Soc.* **37**, 1855). — Prismen (aus Alkohol). F: 186°. Unlöslich in kalter Salzsäure. — Liefert beim Behandeln mit Barytwasser α-Amino-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure.

5-Oxo-2-thion-4-[2-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[2-Oxy-benzyl]-2-thio-hydantoin $C_{10}H_{10}O_2N_2S = \begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\\ \qquad\qquad OC\cdot NH\end{array}\!\!>CS$. *B.* Durch Reduktion von 5-Salicylal-2-thio-hydantoin mit Natriumamalgam und verd. Natronlauge bei 75° (Johnson, Scott, *Am. Soc.* **37**, 1852). — Nadeln (aus Wasser). F: 107°. — Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Chloressigsäure-Lösung auf 130° 5-[2-Oxy-benzyl]-hydantoin.

5-Oxo-2-thion-4-[2-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[2-Methoxy-benzyl]-2-thio-hydantoin $C_{11}H_{12}O_2N_2S = \begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\\ \qquad\qquad\quad OC\cdot NH\end{array}\!\!>CS$. *B.* Durch Einw. von Salzsäure auf 1-Acetyl-5-[2-methoxy-benzyl]-2-thio-hydantoin (Johnson, Scott, *Am. Soc.* **37**, 1855). Beim Reduzieren von 5-[2-Methoxy-benzal]-2-thio-hydantoin mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge bei 70—80° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (J., Sc.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190°.

3-Acetyl-5-oxo-2-thion-4-[2-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 1-Acetyl-5-[2-methoxy-benzyl]-2-thio-hydantoin $C_{13}H_{14}O_3N_2S = \begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3)\\ \qquad\qquad\quad OC\text{———}NH\end{array}\!\!>CS$. *B.* Beim Erwärmen von α-Amino-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure mit Ammoniumrhodanid, Acetanhydrid und Eisessig auf 100° (Johnson, Scott, *Am. Soc.* **37**, 1855). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°.

3. ***2.5-Dioxo-4-[4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin*** („Tyrosinhydantoin") $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\\ \qquad\qquad OC\cdot NH\end{array}\!\!>CO$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin*** $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\\ \qquad\qquad OC\cdot NH\end{array}\!\!>CO$. *B.* Beim Eindampfen des Harns von Katzen, die mit dl-Tyrosin gefüttert wurden (Dakin, *J. biol. Chem.* **8**, 26, 29). — F: 258—260°. Schwer löslich. $[\alpha]_D^{20}$: +146° (1n-Natronlauge; c = 0,7).

b) ***Linksdrehende Form, l-5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin*** $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\\ \qquad\qquad OC\cdot NH\end{array}\!\!>CO$ *(S. 69).* $[\alpha]_D^{20}$: —143° (1n-Natronlauge; c = 1,9); racemisiert sich in alkal. Lösung (Dakin, *Am.* **44**, 56; *J. biol. Chem.* **8**, 31).

c) ***Inaktive Form, dl-5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin*** $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\\ \qquad\qquad OC\cdot NH\end{array}\!\!>CO$ *(S. 70).* *B.* Aus 5-Anisal-hydantoin beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (Wheeler, Hoffman, *Am.* **45**, 377). Beim Diazotieren von 5-[4-Amino-benzyl]-hydantoin und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung auf dem Wasserbad (Johnson, Brautlecht, *J. biol. Chem.* **12**, 187). — Beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Eisessig bei 100° entsteht 5-[3.5-Dichlor-4-oxy-benzyl]-hydantoin (Wh., H., J., *J. biol. Chem.* **10**, 152); analog verläuft die Reaktion mit 2 Mol Jod und Kalilauge; beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Eisessig erhält man 5-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzal]-hydantoin neben einer geringen Menge 5-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzyl]-hydantoin (J., H., *Am.* **47**, 25). Bei kurzem Kochen mit verd. Alkalilauge entsteht α-Ureido-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure (Wh., H.). dl-5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin liefert bei längerem Kochen mit Barytwasser dl-Tyrosin (Wh., H.). — Gibt mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. Folin, Denis, *J. biol. Chem.* **12**, 239) eine blaue Färbung (Lewis, Nicolet, *J. biol. Chem.* **16**, 370).

Funktionelle Derivate und Substitutionsprodukte des 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoins.

Den im folgenden aufgeführten Derivaten liegt zum Teil optisch aktives Ausgangsmaterial zugrunde. Das optische Verhalten wurde bei keiner dieser Verbindungen untersucht, so daß sich keine Aussagen über die sterische Zugehörigkeit der betreffenden Präparate machen lassen.

2.5-Dioxo-4-[4-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin $C_{11}H_{12}O_3N_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ \qquad\qquad\qquad\quad OC\cdot NH \end{array}\!\!>CO$. *B.* Durch Reduktion von 5-Anisal-hydantoin mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig bei 100° (WHEELER, HOFFMAN, JOHNSON, *J. biol. Chem.* **10**, 156), mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge bei 70—80° (J., BENGIS, *Am. Soc.* **34**, 1056) oder mit Zinn und alkoh. Salzsäure (J., NICOLET, *Am.* **47**, 474; vgl. J., HAHN, *Am. Soc.* **39**, 1259). — Krystalle (aus Alkohol). F: 182° (J., HA.). Löslich in siedendem Wasser (WH., HO., J.). — Liefert beim Behandeln mit schwach rauchender Salpetersäure bei höchstens 14° 5-[3-Nitro-4-methoxy-benzyl]-hydantoin (J., B.).

1-Methyl-2.5-dioxo-4-[4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 3-Methyl-5-[4-oxy-benzyl]-hydantoin $C_{11}H_{12}O_3N_2 = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\text{——}NH \\ \qquad\qquad\qquad OC\cdot N(CH_3) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 3-Methyl-5-anisal-hydantoin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 150° bis 160° (JOHNSON, NICOLET, *Am.* **47**, 470). — Prismen (aus Alkohol). F: 200°. Leicht löslich in Wasser.

1.3-Dimethyl-2.5-dioxo-4-[4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 1.3-Dimethyl-5-[4-oxy-benzyl]-hydantoin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3) \\ \qquad\qquad\qquad OC\cdot N(CH_3) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Bei längerem Kochen von 1.3-Dimethyl-5-anisal-hydantoin mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (JOHNSON, NICOLET, *Am.* **47**, 470). — Krystalle (aus Äther). F: 149—150°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther. — Liefert bei längerem Erwärmen mit Barytwasser N-Methyl-dl-tyrosin.

1.3-Dimethyl-2.5-dioxo-4-[4-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 1.3-Dimethyl-5-[4-methoxy-benzyl]-hydantoin $C_{13}H_{16}O_3N_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3) \\ \qquad\qquad\qquad\quad OC\cdot N(CH_3) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Durch Reduktion von 1.3-Dimethyl-5-anisal-hydantoin mit Zinn und alkoh. Salzsäure oder mit Natriumamalgam und verd. Natronlauge (JOHNSON, NICOLET, *Am.* **47**, 472). Beim Erwärmen von 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin mit Methyljodid und Alkalilauge (J., N.). — Hellbraunes Öl. — Liefert bei längerem Erwärmen mit Barytwasser α-Methylamino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure.

1-Carboxymethyl-2.5-dioxo-4-[4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3) $C_{12}H_{12}O_5N_2 = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\text{————}NH \\ \qquad\qquad\qquad OC\cdot N(CH_2\cdot CO_2H) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Beim Kochen von 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester mit konz. Salzsäure (JOHNSON, HAHN, *Am. Soc.* **39**, 1264). Beim Behandeln von 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3) oder ihrem Äthylester mit Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure (J., H.). Aus 5-Anisal-hydantoin-essigsäure-(3) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (J., H.). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf 5-Anisal-hydantoin-essigsäure-(3) oder ihren Äthylester (J., H.). — Krystalle (aus Wasser). F: 217—218°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit 2 Mol wäßrig-alkoholischer Kalilauge α-[ω-Carboxymethyl-ureido]-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 670). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—150° dl-Tyrosin. Beim Erwärmen mit Alkohol, zweckmäßig in Gegenwart von Chlorwasserstoff, entsteht der Äthylester.

1-Carbäthoxymethyl-2.5-dioxo-4-[4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{16}O_5N_2 =$ $\begin{array}{l} HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\text{————}NH \\ \qquad\qquad\qquad OC\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Beim Behandeln von 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester mit alkoh. Bromwasserstoffsäure (JOHNSON, HAHN, *Am. Soc.* **39**, 1265). Beim Erwärmen von 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3) mit Alkohol, zweckmäßig in Gegenwart von Chlorwasserstoff (J., H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. — Liefert beim Kochen mit 2 Mol wäßrig-alkoholischer Kalilauge α-[ω-Carboxymethyl-ureido]-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure.

1-Carboxymethyl-2.5-dioxo-4-[4-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3) $C_{13}H_{14}O_5N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC$——NH>CO / $OC\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)$. *B.* Aus 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester (s. u.) beim Kochen mit 1 Mol alkoh. Kalilauge oder beim Eindampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Johnson, Hahn, *Am. Soc.* **39**, 1262). Beim Erwärmen von 5-Anisal-hydantoin-essigsäure-(3) mit Natriumamalgam und Alkohol (Hahn, Burt, *Am. Soc.* **39**, 2470). — Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 166° (J., H.; H., B.). Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (J., H.). — $NaC_{13}H_{13}O_5N_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300° (H., B.). Schwer löslich in Alkohol (H., B.). — $KC_{13}H_{13}O_5N_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 260° (Zers.) (J., H.). Leicht löslich in kaltem Wasser (J., H.).

1-Carbäthoxymethyl-2.5-dioxo-4-[4-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{18}O_5N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC$——NH>CO / $OC\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoins mit Chloressigsäureäthylester und Kaliumjodid in Alkohol (Johnson, Hahn, *Am. Soc.* **39**, 1260). Aus 5-Anisal-hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester durch Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure (J., H.) oder mit Natriumamalgam in siedendem verdünntem Alkohol (Hahn, Burt, *Am. Soc.* **39**, 2470). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (J., H.; H., B.). Löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol (J., H.). — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure erhält man je nach den Bedingungen 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3) oder deren Äthylester (J., H.).

2.5-Dioxo-4-[3.5-dichlor-4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[3.5-Dichlor-4-oxy-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_8O_3N_2Cl_2$ = $HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$>CO / $OC\cdot NH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin in Eisessig auf dem Wasserbad (Wheeler, Hoffman, Johnson, *J. biol. Chem.* **10**, 152). Beim Erwärmen von 5-[3.5-Dichlor-4-oxy-benzal]-hydantoin mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig auf 100° (Wh., H., J.). Man reduziert 5-[3.5-Dinitro-4-oxy-benzyl]-hydantoin (erstes Ausgangsmaterial l-Tyrosin) mit Zinn und warmer verdünnter Salzsäure, diazotiert mit Natriumnitrit und Salzsäure und kocht die erhaltene Diazoniumsalz-Lösung mit Cuprochlorid (J., Kohmann, *Am. Soc.* **37**, 2170). — Prismen (aus Alkohol). F: 202—203° (Zers.) (J., K.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser (Wh., H., J.). — Beim Erwärmen mit Barytwasser entsteht 3.5-Dichlor-dl-tyrosin (Wh., H., J.).

2.5-Dioxo-4-[3-brom-4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[3-Brom-4-oxy-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_9O_3N_2Br$ = $HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$>CO / $OC\cdot NH$. *B.* Beim Diazotieren von 5-[3-Amino-4-oxy-benzyl]-hydantoin und Kochen der entstandenen Diazoniumsalz-Lösung mit Cuprobromid (Johnson, Bengis, *Am. Soc.* **34**, 1066). — Prismen (aus Alkohol). F: 284° bis 285° (Zers.).

2.5-Dioxo-4-[3-brom-4-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[3-Brom-4-methoxy-benzyl]-hydantoin $C_{11}H_{11}O_3N_2Br$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$>CO / $OC\cdot NH$. *B.* Durch Reduktion von 5-[3-Brom-anisal]-hydantoin mit Zinn und alkoh. Salzsäure (Johnson, Bengis, *Am. Soc.* **34**, 1064). Durch Diazotieren von 5-[3-Amino-4-methoxy-benzyl]-hydantoin und Kochen der entstandenen Diazoniumsalz-Lösung mit Cuprobromid (J., B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210—211°. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser auf 147—155° O-Methyl-3-brom-dl-tyrosin.

2.5-Dioxo-4-[3.5-dibrom-4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_8O_3N_2Br_2$ = $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$>CO / $OC\cdot NH$. *B.* Beim Erwärmen von N-Carbaminyl-3.5-dibrom-tyrosin (erstes Ausgangsmaterial l-Tyrosin) mit konz. Salzsäure (Johnson, Hoffman, *Am.* **47**, 23). Beim Kochen von 5-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzal]-hydantoin mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig (J., H.). Entsteht in sehr geringer Menge beim Erwärmen von 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin mit 2 Mol Brom in Eisessig auf 100° (J., H.). — Prismen und Tafeln (aus Alkohol). F: 223—225° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Aceton und Benzol, schwer löslich in siedendem Wasser; löslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Brom in Eisessig auf 100° 5-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzal]-hydantoin.

2.5-Dioxo-4-[3.5-dijod-4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[3.5-Dijod-4-oxy-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_8O_3N_2I_2 = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad OC\cdot NH \end{array}\!\!>CO$. *B.* Bei Einw. von 4 Atomen Jod auf eine Lösung von 1 Mol 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin in 3 Mol Kalilauge bei 0—10° (JOHNSON, HOFFMAN, *Am.* **47**, 26). — Platten (aus Alkohol). F: 235° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

2.5-Dioxo-4-[3-nitro-4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_9O_5N_3 = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OC\cdot NH \end{array}\!\!>CO$. *B.* Beim Erwärmen von 5-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-2-thio-hydantoin (erstes Ausgangsmaterial l-Tyrosin) mit wäßr. Chloressigsäure-Lösung (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1881). Beim Erwärmen von 5-[3-Nitro-4-methoxy-benzyl]-hydantoin mit Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° (J., K.). — Gelbe Nadeln mit $1C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 225—226°.

2.5-Dioxo-4-[3-nitro-4-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[3-Nitro-4-methoxy-benzyl]-hydantoin $C_{11}H_{11}O_5N_3 = \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OC\cdot NH \end{array}\!\!>CO$. *B.* Beim Behandeln von 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin mit schwach rauchender Salpetersäure bei höchstens 14° (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **34**, 1057). — Prismen mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser). F: 186—188°.

1-Methyl-2.5-dioxo-4-[3-nitro-4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 3-Methyl-5-[3-nitro-4-oxy-benzyl]-hydantoin $C_{11}H_{11}O_5N_3 = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot HC\text{——}NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OC\cdot N(CH_3) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 5-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-hydantoin (erstes Ausgangsmaterial l-Tyrosin) und Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 150° bis 155° (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1883). — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 202°. — Gibt mit MILLONs Reagens eine rote Färbung.

1.3-Dimethyl-2.5-dioxo-4-[3-nitro-4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 1.3-Dimethyl-5-[3-nitro-4-oxy-benzyl]-hydantoin $C_{12}H_{13}O_5N_3 = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OC\cdot N(CH_3) \end{array}\!\!>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 5-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-hydantoin (erstes Ausgangsmaterial l-Tyrosin) mit 4 Mol Methyljodid und 3 Mol methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 155° (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1883). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180—185°. — Gibt mit MILLONs Reagens eine Färbung.

2.5-Dioxo-4-[3.5-dinitro-4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[3.5-Dinitro-4-oxy-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_8O_7N_4 = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OC\cdot NH \end{array}\!\!>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 5-[3.5-Dinitro-4-oxy-benzyl]-2-thio-hydantoin (erstes Ausgangsmaterial l-Tyrosin) mit wäßr. Chloressigsäure-Lösung auf 140° (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 2170). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 235°. Unlöslich in Wasser.

Schwefelanaloga des 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoins.

2.5-Dioxo-4-[4-mercapto-benzyl]-imidazolidin, 5-[4-Mercapto-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_{10}O_2N_2S = \begin{array}{l} HS\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ \qquad\qquad\qquad\quad OC\cdot NH \end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus 5-[4-Äthylxanthogen-benzyl]-hydantoin (s. u.) beim Behandeln mit Alkalilauge oder beim Erwärmen mit Wasser (JOHNSON, BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **12**, 190). — Nadeln (aus Alkohol). F: 248—249°. Schwer löslich in Wasser und Salzsäure. — Liefert bei längerem Erwärmen mit Barytwasser unter Luftzutritt Thiotyrosindisulfid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 672).

2.5-Dioxo-4-[4-äthylxanthogen-benzyl]-imidazolidin, 5-[4-Äthylxanthogen-benzyl]-hydantoin $C_{13}H_{14}O_3N_2S_2 = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OC\cdot NH \end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus dem äthylxanthogensauren Salz des 5-[4-Diazo-benzyl]-hydantoins (S. 743) beim Aufbewahren oder beim Erwärmen auf 90° (JOHNSON, BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **12**, 189). — Platten (aus Methanol). F: ca. 170° (Zers.).

4.4'-Bis-[2.5-dioxo-imidazolidyl-(4)-methyl]-diphenyldisulfid $C_{20}H_{18}O_4N_4S_2 = OC\!\!<\!\begin{array}{l} NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ NH\cdot CO \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OC\cdot NH \end{array}\!\!>CO$. *B.* Durch Einw. von Kalium-

cyanat auf salzsaures Thiotyrosindisulfid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 672) (JOHNSON, BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **12**, 194). — Amorph. Zersetzt sich bei ca. 278°.

5-Oxo-2-thion-4-[4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[4-Oxy-benzyl]-2-thiohydantoin $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CS. *B.* Beim Erwärmen von l-Tyrosin mit Ammoniumrhodanid oder Kaliumrhodanid und Acetanhydrid + Eisessig auf dem Wasserbad und Eindampfen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (JOHNSON, NICOLET, *Am.* **49**, 201). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). F: 211°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in 10 Tln. heißem Wasser; löslich in 5%iger Kalilauge.

5-Oxo-2-thion-4-[4-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[4-Methoxy-benzyl]-2-thio-hydantoin $C_{11}H_{12}O_2N_2S$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CS. *B.* Beim Erwärmen von 5-Anisal-2-thio-hydantoin mit Natriumamalgam und verd. Natronlauge auf 75° (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1884). — Platten (aus Eisessig). F: 215°.

1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-[4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 3-Phenyl-5-[4-oxy-benzyl]-2-thio-hydantoin $C_{16}H_{14}O_2N_2S$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC$——$NH$ / $OC\cdot N(C_6H_5)$ >CS. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes von l-Tyrosin mit Phenylsenföl in verd. Alkohol und nachfolgenden Eindampfen mit Salzsäure (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **10**, 144). — Prismen (aus Alkohol). F: 214—216°. 100 g Wasser lösen bei 25° 0,08 g; löslich in Eisessig, Aceton und Alkohol.

1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-[4-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 3-Phenyl-5-[4-methoxy-benzyl]-2-thio-hydantoin $C_{17}H_{16}O_2N_2S$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC$——$NH$ / $OC\cdot N(C_6H_5)$ >CS. *B.* Beim Reduzieren von 3-Phenyl-5-anisal-2-thio-hydantoin mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge (JOHNSON, BRAUTLECHT, *Am. Soc.* **33**, 1537). — Prismen (aus Alkohol). F: 171° (J., B.). — Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 370).

3-Methyl-1-phenyl-5-oxo-2-thion-4-[4-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 1-Methyl-3-phenyl-5-[4-methoxy-benzyl]-2-thio-hydantoin $C_{18}H_{18}O_2N_2S$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(C_6H_5)$ >CS. *B.* Aus α-Methylamino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure und Phenylsenföl (JOHNSON, NICOLET, *Am.* **47**, 473). — Prismen (aus verd. Alkohol) F: 105°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Natronlauge.

5-Oxo-2-thion-4-[2-nitro-4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[2-Nitro-4-oxy-benzyl]-2-thio-hydantoin $C_{10}H_9O_4N_3S$ = $HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CS. *B.* Entsteht in geringer Menge neben größeren Mengen 5-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-2-thio-hydantoin (s. u.), wenn man l-Tyrosin mit verd. Salpetersäure unter Eiskühlung behandelt, das entstandene rohe Nitrotyrosin mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt und die hierbei erhaltenen acetylierten Hydantoinderivate mit Salzsäure verseift (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1879). — Gelbe Nadeln mit 1 $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Beim Erwärmen auf 110° entstehen rote, eisessigfreie Prismen, die sich von 270° ab zersetzen.

5-Oxo-2-thion-4-[3-nitro-4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-2-thio-hydantoin $C_{10}H_9O_4N_3S$ = $HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CS. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Platten (aus Eisessig). F: 239—242° (Zers.) (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1879). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

5-Oxo-2-thion-4-[3.5-dinitro-4-oxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[3.5-Dinitro-4-oxy-benzyl]-2-thio-hydantoin $C_{10}H_8O_6N_4S$ = $HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CS. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-l-tyrosin mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad und Eindampfen des entstandenen Reaktionsprodukts mit starker Salzsäure (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 2169). — Gelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 225—230° (Zers.).

4. ***2-Oxo-4-[4.5-dioxy-2-methyl-phenyl]-Δ^4-imidazolin, 4-[4.5-Dioxy-2-methyl-phenyl]-imidazolon-(2)*** $C_{10}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.

$$HO\cdot C_6H_2(HO)(CH_3)\cdot \overset{}{C}\cdot NH\diagdown CO \quad HC\cdot NH\diagup$$

4-[4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenyl]-imidazolthion-(2) bezw. 2-Mercapto-4(bezw. 5)-[4.5-dimethoxy-2-methyl-phenyl]-imidazol $C_{12}H_{14}O_2N_2S$ = $\begin{matrix}(CH_3\cdot O)_2(CH_3)C_6H_2\cdot C\cdot NH \\ HC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CS$ bezw. $\begin{matrix}(CH_3\cdot O)_2(CH_3)C_6H_2\cdot C—N \\ HC\cdot NH\end{matrix}\!\!\gg\!C\cdot SH$ bezw. $\begin{matrix}(CH_3\cdot O)_2(CH_3)C_6H_2\cdot C\cdot NH \\ HC—N\end{matrix}\!\!\gg\!C\cdot SH$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem ω-Amino-4.5-dimethoxy-2-methyl-acetophenon mit Kaliumrhodanid in Wasser (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1055). — Gelbliches Krystallpulver (aus Methanol). F: 155°. — Gibt bei Behandlung mit verd. Salpetersäure oder alkoh. Äthylnitrit-Lösung oder mit Platinchlorwasserstoffsäure 4(bezw. 5)-[4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenyl]-imidazol.

4-[4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenyl]-selenoimidazolon-(2) bezw. 2-Hydroselen-4(bezw. 5)-[4.5-dimethoxy-2-methyl-phenyl]-imidazol $C_{12}H_{14}O_2N_2Se$ = $\begin{matrix}(CH_3\cdot O)_2(CH_3)C_6H_2\cdot C\cdot NH \\ HC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CSe$ bezw. $\begin{matrix}(CH_3\cdot O)_2(CH_3)C_6H_2\cdot C—N \\ HC\cdot NH\end{matrix}\!\!\gg\!C\cdot SeH$ bezw. $\begin{matrix}(CH_3\cdot O)_2(CH_3)C_6H_2\cdot C\cdot NH \\ HC—N\end{matrix}\!\!\gg\!C\cdot SeH$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem ω-Amino-4.5-dimethoxy-2-methyl-acetophenon mit Kaliumselenocyanat in Alkohol auf dem Wasserbad (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1057). — Krystallpulver (aus Methanol). F: 159—163°.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_3N_2$.

1. ***2.6-Dioxo-4-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-hexahydropyrimidin, 4-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-hydrouracil*** $C_{11}H_{12}O_3N_2$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix}CH[C_6H_3(OH)(CH_3)]\cdot NH \\ CO——————NH\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Beim Erhitzen von β-Ureido-β-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure mit starker Salzsäure bis zum Sieden (POSNER, HESS, *B.* **46**, 3833). — Krystalle (aus Alkohol). Beginnt bei 235° sich zu zersetzen; F: 245° (Zers.). Löslich in Alkalilaugen, unlöslich in verd. Säuren.

2. ***Rechtsdrehendes 3.6-Dioxo-2-[4-oxy-benzyl]-piperazin, Lactam des N-Glycyl-l-tyrosins*** $C_{11}H_{12}O_3N_2$ = $HN\!<\!\begin{matrix}CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH) \\ CH_2——————CO\end{matrix}\!\!>\!NH$ (S. 70). *B.* Bei wiederholtem Schmelzen von N-Glycyl-[l-tyrosin]-methylester (GEAKE, NIERENSTEIN, *Biochem. J.* **9**, 311). Zur Bildung durch Hydrolyse von Seidenfibroin vgl. a. ABDERHALDEN, SUWA, *H.* **66**, 16. — F: 295—300° (G., N.).

5. 6.7-Dioxy-4-oxo-1-diäthylmethyl-3.4-dihydro-phthalazin, 6.7-Dioxy-1-diäthylmethyl-phthalazon-(4)

$C_{13}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.

$$(HO)_2C_6H_2\!<\!\begin{matrix}CO\cdot NH \\ C(CH(C_2H_5)_2)=N\end{matrix}$$

3-Phenyl-6(oder 7)-oxy-7(oder 6)-methoxy-4-oxo-1-diäthylmethyl-3.4-dihydrophthalazin, 3-Phenyl-6(oder 7)-oxy-7(oder 6)-methoxy-1-diäthylmethyl-phthalazon-(4) $C_{20}H_{22}O_3N_2$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2\!<\!\begin{matrix}CO——————N\cdot C_6H_5 \\ C[CH(C_2H_5)_2]:N\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 4(oder 5)-Oxy-5(oder 4)-methoxy-2-diäthylacetyl-benzoesäure mit überschüssigem Phenylhydrazin (FREUND, FLEISCHER, *A.* **409**, 289). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 180—182°. Unlöslich in verd. Alkalilauge.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_6O_3N_2$.

1. ***4.5-Dioxo-3-[2-oxy-phenyl]-pyrazolin*** $C_9H_6O_3N_2$ = $\begin{matrix}OC——C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ OC\cdot NH\cdot N\end{matrix}$.

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazolin bezw. **4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazol** bezw. **4-Benzolazo-1-phenyl-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5)** $C_{22}H_{18}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:N\cdot C \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array} \text{ bezw.}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:N\cdot HC \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Benzolazo-2-methoxy-benzoylessigsäuremethylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 98) und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Wahl, Silberzweig, *Bl.* [4] **11**, 63). — Orangegelbe Krystalle. F: 139°.

1-Phenyl-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazolin bezw. **[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-(2-methoxy-phenyl)-pyrazol]** (**[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-3-(2-methoxy-phenyl)-pyrazolon-(5)]**)

$$C_{22}H_{17}O_4N_5 = \begin{array}{l} O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array} \text{ bezw.}$$

$$\begin{array}{l} O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus [4-Nitro-benzolazo]-2-methoxy-benzoylessigsäuremethylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 144) und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Wahl, Silberzweig, *Bl.* [4] **11**, 63). — Rote Krystalle. F: 267°.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazolin bezw. **4-Benzolazo-1-[4-nitro-phenyl]-5-oxy-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazol** (**4-Benzolazo-1-[4-nitro-phenyl]-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5)**) $C_{22}H_{17}O_4N_5$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{array} \text{ bezw.}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:N\cdot C \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Benzolazo-2-methoxy-benzoylessigsäuremethylester und 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Wahl, Silberzweig, *Bl.* [4] **11**, 63). — Rote Krystalle (aus Pyridin). F: 200°.

2. ***4.5-Dioxo-3-[3-oxy-phenyl]-pyrazolin*** $C_9H_6O_3N_2 = \begin{array}{l} OC \text{——} C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ OC\cdot NH\cdot N \end{array}$.

1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-3-[3-methoxy-phenyl]-pyrazolin, 1-Phenyl-4-isonitroso-3-[3-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{13}O_3N_3$ =

$$\begin{array}{l} HO\cdot N:C \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

. *B.* Aus Oximino-[3-methoxy-benzoyl]-essigsäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 489) und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Wahl, Silberzweig, *Bl.* [4] **11**, 64). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 157°.

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-[3-methoxy-phenyl]-pyrazolin bezw. **4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-3-[3-methoxy-phenyl]-pyrazol** bezw. **4-Benzolazo-1-phenyl-3-[3-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5)** $C_{22}H_{18}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:N\cdot C \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array} \text{ bezw.}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:N\cdot HC \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Benzolazo-3-methoxy-benzoylessigsäuremethylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 98) und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Wahl, Silberzweig, *Bl.* [4] **11**, 65). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 137°.

1-Phenyl-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-[3-methoxy-phenyl]-pyrazolin bezw. **[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-(3-methoxy-phenyl)-pyrazol]** (**[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-3-(3-methoxy-phenyl)-pyrazolon-(5)]**)

$$C_{22}H_{17}O_4N_5 = \begin{array}{l} O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array} \text{ bezw.}$$

$$\begin{array}{l} O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus [4-Nitro-benzolazo]-3-methoxy-benzoylessigsäuremethylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 144)

analog der vorangehenden Verbindung (Wahl, Silberzweig, *Bl.* [4] **11**, 65). — Rote Krystalle (aus Pyridin). F: 235°.

3. ***4.5-Dioxo-3-[4-oxy-phenyl]-pyrazolin*** $C_9H_6O_3N_2$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}C\cdot C_6H_4\cdot OH\\ OC\cdot NH\cdot N\end{array}$.

1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazolin, 1-Phenyl-4-isonitroso-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5) $C_{16}H_{13}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}HO\cdot N:C\text{————}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus Oximino-anisoyl-essigsäuremethylester und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Wahl, Silberzweig, *Bl.* [4] **11**, 67). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 244°.

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazolin bezw. 4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol bezw. 4-Benzolazo-1-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5) $C_{22}H_{18}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{————}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:N\cdot C\text{————}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:N\cdot HC\text{————}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus α-Oxy-β-oxo-α-phenylhydrazino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 98) beim Aufbewahren im Vakuum oder beim Erwärmen mit Essigsäure, neben Benzolazo-anisoylessigsäuremethylester (Wahl, Doll, *C. r.* **155**, 50; *Bl.* [4] **13**, 477). Beim Kochen von 1 Mol Anisoylglyoxylsäuremethylester mit 2 Mol Phenylhydrazin in Essigsäure (W., D.). Aus Benzolazo-anisoylessigsäuremethylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 98) und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (W., Silberzweig, *Bl.* [4] **11**, 67). — Rote Krystalle. F: 177° (W., S.; W., D.).

1-Phenyl-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazolin bezw. [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-3-(4-methoxy-phenyl)-pyrazol] ([4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-3-(4-methoxy-phenyl)-pyrazolon-(5)]) $C_{22}H_{17}O_4N_5$ = $\begin{array}{l}O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{————}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{————}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus [4-Nitro-benzolazo]-4-methoxy-benzoylessigsäuremethylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 144) und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Wahl, Silberzweig, *Bl.* [4] **11**, 67). — Violette Krystalle (aus Eisessig). F: 213—214°.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazolin bezw. 4-Benzolazo-1-[4-nitro-phenyl]-5-oxy-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol (4-Benzolazo-1-[4-nitro-phenyl]-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5)) $C_{22}H_{17}O_4N_5$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{————}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:N\cdot C\text{————}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Benzolazo-anisoylessigsäuremethylester und 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Wahl, Silberzweig, *Bl.* [4] **11**, 67). — Rote Krystalle (aus Pyridin). F: 239°.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazolin bezw. [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-(4-nitro-phenyl)-5-oxy-3-(4-methoxy-phenyl)-pyrazol] ([4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-(4-nitro-phenyl)-3-(4-methoxy-phenyl)-pyrazolon-(5)]) $C_{22}H_{16}O_6N_6$ = $\begin{array}{l}O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{————}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{————}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus [4-Nitro-benzolazo]-4-methoxy-benzoylessigsäuremethylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 144) und 4-Nitro-phenylhydrazin (Wahl, Doll, *C. r.* **155**, 50). — F: ca. 340° (Zers.).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_3N_2$.

1. ***2-Oxy-4.6-dioxo-5-phenyl-tetrahydropyrimidin (5-Phenyl-barbitursäure)*** $C_{10}H_8O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot HC{<}\begin{array}{l}CO-N\\ CO\cdot NH\end{array}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-5-phenyl-hexahydropyrimidin, S. 423.

2 - Äthoxy - 4.6 - dioxo - 5 - phenyl - tetrahydropyrimidin $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}CO—N\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylmalonylchlorid und O-Äthyl-isoharnstoff in Benzol bei Gegenwart von Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 249722; *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 928). — Schmilzt nach dem Umlösen aus Alkohol bei 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Gibt beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure 5-Phenyl-barbitursäure.

2. ***2 - Oxy - 5 (bezw. 4) - oxo - 4 (bezw. 5) - [4 - oxy - benzal] - Δ² - imidazolin, 2-Oxy-4(bezw. 5)-[4-oxy-benzal]-imidazolon-(5 bezw. 4) (5-[4 - Oxy - benzal]-hydantoin)*** $C_{10}H_8O_3N_2 = \begin{smallmatrix}HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C—N\\OC\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!C\cdot OH$ bezw. $\begin{smallmatrix}HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot NH\\OC—N\end{smallmatrix}\!>\!C\cdot OH$.

1 - Phenyl - 2 - äthylmercapto - 4 - anisal - imidazolon - (5) $C_{19}H_{18}O_2N_2S = \begin{smallmatrix}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C————N\\OC\cdot N(C_6H_5)\end{smallmatrix}\!>\!C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Phenyl-5-anisal-2-thio-hydantoin (S. 505) beim Erwärmen mit Äthylbromid und Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 451). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure und Alkohol 3-Phenyl-5-anisal-hydantoin (S. 503).

3. ***2.5-Dioxo-4-salicylal-imidazolidin, 5-Salicylal-hydantoin*** $C_{10}H_8O_3N_2 = \begin{smallmatrix}HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot NH\\OC\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* Aus 5-Salicylal-2-thio-hydantoin beim Erhitzen mit Chloressigsäure und Wasser auf 140—150° (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1851). — Nadeln (aus Alkohol). F: 271° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch Natriumamalgam in heißer verdünnter Natronlauge zu 5-[2-Oxy-benzyl]-hydantoin reduziert.

2.5-Dioxo-4-[2-methoxy-benzal]-imidazolidin, 5-[2-Methoxy-benzal]-hydantoin $C_{11}H_{10}O_3N_2 = \begin{smallmatrix}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot NH\\OC\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* Beim Erhitzen von Hydantoin mit 2-Methoxy-benzaldehyd, Natriumacetat und Eisessig auf 130—140° (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1854). Aus 5-[2-Methoxy-benzal]-2-thio-hydantoin beim Behandeln mit Chloressigsäure in Wasser bei 130—140° (J., SC.). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 178°. — Gibt beim Erwärmen mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge auf 80—90° α-Ureido-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure.

2.5 - Dioxo - 4 - [5 - nitro-salicylal]-imidazolidin, 5-[5-Nitro-salicylal]-hydantoin $C_{10}H_7O_5N_3 = \begin{smallmatrix}HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:C\cdot NH\\OC\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* Aus 5-[5-Nitro-salicylal]-2-thio-hydantoin durch Erhitzen mit Chloressigsäure und Wasser (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1861). — Nadeln (aus Alkohol). F: 286°. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure 5-[5-Amino-2-oxy-benzyl]-hydantoin. Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° 3-Methyl-5-[5-nitro-2-methoxy-benzal]-hydantoin.

1 - Methyl - 2.5 - dioxo - 4 - [5 - nitro - 2 - methoxy-benzal]-imidazolidin, 3-Methyl-5 - [5 - nitro - 2 - methoxy - benzal] - hydantoin $C_{12}H_{11}O_5N_3 = \begin{smallmatrix}CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:C——NH\\OC\cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* Aus 5-[5-Nitro-salicylal]-hydantoin durch Erhitzen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1863). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 265° (Zers.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure 3-Methyl-5-[5-amino-2-methoxy-benzyl]-hydantoin.

5 - Oxo - 2 - thion - 4 - salicylal - imidazolidin, 5 - Salicylal - 2 - thio - hydantoin $C_{10}H_8O_2N_2S = \begin{smallmatrix}HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot NH\\OC\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!CS$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Thio-hydantoin mit Salicylaldehyd, Natriumacetat und Eisessig auf 140—150° (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1851). — Nadeln (aus Eisessig). F: 248°. — Wird durch Natriumamalgam in heißer verdünnter Natronlauge zu 5-[2-Oxy-benzyl]-2-thio-hydantoin reduziert. Liefert beim Behandeln mit Chloressigsäure und Wasser bei 140—150° 5-Salicylal-hydantoin.

5-Oxo-2-thion-4-[2-methoxy-benzal]-imidazolidin, 5-[2-Methoxy-benzal]-2-thio-hydantoin $C_{11}H_{10}O_2N_2S$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CS. *B.* Durch Erhitzen von 2-Thio-hydantoin mit 2-Methoxy-benzaldehyd, Natriumacetat und Eisessig auf 140—150° (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1854). — Nadeln (aus Alkohol). F: 227°.

1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-salicylal-imidazolidin, 3-Phenyl-5-salicylal-2-thio-hydantoin $C_{16}H_{12}O_2N_2S$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C——NH$ / $OC\cdot N(C_6H_5)$ >CS. *B.* Aus 3-Phenyl-2-thio-hydantoin und Salicylaldehyd bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 454). — Gelbe Prismen (aus Eisessig und Alkohol). F: 224—225°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol. Löst sich in Natronlauge mit orangeroter Farbe.

5-Oxo-2-thion-4-[5-nitro-salicylal]-imidazolidin, 5-[5-Nitro-salicylal]-2-thio-hydantoin $C_{10}H_7O_4N_3S$ = $HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CS. *B.* Durch Erhitzen von 2-Thio-hydantoin mit 5-Nitro-salicylaldehyd, Natriumacetat und Eisessig auf 140° (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1860). — Schmilzt nicht unterhalb 300°. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

4. ***2.5-Dioxo-4-[4-oxy-benzal]-imidazolidin, 5-[4-Oxy-benzal]-hydantoin*** $C_{10}H_8O_3N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO.

2.5-Dioxo-4-anisal-imidazolidin, 5-Anisal-hydantoin $C_{11}H_{10}O_3N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO. *B.* Aus Hydantoin beim Kochen mit Anisaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 375; JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **34**, 1056). — Bräunlichgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 243—244° (geringe Zers.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in siedendem Wasser. Löst sich in heißen verdünnten Alkalilaugen. — Gibt bei der Einw. von konz. Salpetersäure unter Kühlung 5-Oxy-5-[3-nitro-α-oxy-4-methoxy-benzyl]-hydantoin (J., B.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge bei 70—80° 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin und α-Ureido-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure (J., B.). Wird durch Zinn und heiße alkoholische Salzsäure (J., NICOLET, *Am.* **47**, 474; J., HAHN, *Am. Soc.* **39**, 1259) sowie durch konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig bei 100° (WH., H., J., *J. biol. Chem.* **10**, 157) zu 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin reduziert. Bei 1-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor entsteht 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin, bei längerem Kochen Tyrosin (WH., H.). Gibt mit 1 Mol Brom in Eisessig eine Verbindung $C_{11}H_9O_3N_2Br$ [hellgelbe Nadeln; F: 247°; mäßig löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser; gibt beim Erwärmen mit Silbernitrat und Salpetersäure Silberbromid] (WH., H.). 5-Anisal-hydantoin liefert beim Kochen mit Alkalilaugen 4-Methoxy-phenylbrenztraubensäure (WH., H.; WH., H., J.).

1-Methyl-2.5-dioxo-4-anisal-imidazolidin, 3-Methyl-5-anisal-hydantoin $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C——NH$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Aus 5-Anisal-hydantoin und den berechneten Mengen Methyljodid und Kalilauge (JOHNSON, NICOLET, *Am.* **47**, 469). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

1.3-Dimethyl-2.5-dioxo-4-anisal-imidazolidin, 1.3-Dimethyl-5-anisal-hydantoin $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Beim Erhitzen von 5-Anisal-hydantoin mit überschüssigem Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (JOHNSON, NICOLET, *Am.* **47**, 468). — Gelbe Prismen (aus Äther oder Alkohol). F: 84—85°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-2.5-dioxo-4-anisal-imidazolidin, 3-Phenyl-5-anisal-hydantoin $C_{17}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C——NH$ / $OC\cdot N(C_6H_5)$ >CO. *B.* Aus 3-Phenyl-hydantoin und Anisaldehyd beim Kochen in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat und wenig Acetanhydrid (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 382). Beim Kochen von 1-Phenyl-2-äthylmercapto-4-anisal-imidazolon-(5) (S. 502) mit konz. Salzsäure in Alkohol (WH., BRAUTLECHT, *Am.*

45, 452). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Als Schmelzpunkt der Substanz geben WH., H. 251°, WH., BR. 151—152° an. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (WH., H.).

1-Carboxymethyl-2.5-dioxo-4-anisal-imidazolidin, 5-Anisal-hydantoin-essigsäure-(3) $C_{13}H_{12}O_5N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}NH \\ OC\cdot N(CH_2\cdot CO_2H) \end{matrix} \!\!>\! CO$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure oder konz. Salzsäure (JOHNSON, HAHN, *Am. Soc.* **39**, 1262). — Tafeln (aus Eisessig). F: 271°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zinn und konz. Salzsäure 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3) (J., H.). Bei 1-stdg. Kochen mit Natriumamalgam in alkoholisch-wäßriger, mit Eisessig neutral gehaltener Lösung erhält man das Natriumsalz der 5-Anisal-hydantoin-essigsäure-(3), bei 2-stdg. Kochen das der 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3); wird 5-Anisal-hydantoin-essigsäure-(3) mit Natriumamalgam in alkalischer, alkoholisch-wäßriger Lösung gekocht, so entsteht das Dinatriumsalz der α-[ω-Carboxymethyl-ureido]-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 670) (HAHN, BURT, *Am. Soc.* **39**, 2469, 2471). Beim Erhitzen mit Zink und verd. Essigsäure entsteht das Zinksalz der α-Anisal-hydantoinsäure-ω-essigsäure (Ergw. Bd. X, S. 463) (H., B.). — $NaC_{13}H_{11}O_5N_2 + aq$. Grünlichgelbe Platten (aus Wasser). Schmilzt nicht unterhalb 315°.

Äthylester $C_{15}H_{16}O_5N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}NH \\ OC\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix} \!\!>\! CO$. *B.* Aus 5-Anisal-hydantoin durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung und Umsetzen der entstandenen Natriumverbindung mit Chloressigester bei Gegenwart von Kaliumjodid in heißer alkoholischer Lösung (JOHNSON, HAHN, *Am. Soc.* **39**, 1260). — Nadeln (aus Eisessig und Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in siedendem Alkohol. — Wird durch Zinn und alkoh. Salzsäure zu 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester reduziert. Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder mit Bromwasserstoffsäure unter Bildung von 5-Anisal-hydantoin-essigsäure-(3) verseift. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3).

2.5-Dioxo-4-[3.5-dichlor-4-oxy-benzal]-imidazolidin, 5-[3.5-Dichlor-4-oxy-benzal]-hydantoin $C_{10}H_6O_3N_2Cl_2 = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH:C\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix} \!\!>\! CO$. *B.* Aus Hydantoin und 3.5-Dichlor-4-oxy-benzaldehyd durch Kochen in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 381). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure + Alkohol). F: 300° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen (WH., H.). — Wird durch Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 100° zu 5-[3.5-Dichlor-4-oxy-benzyl]-hydantoin reduziert (WH., H., JOHNSON, *J. biol. Chem.* **10**, 152). — Ammoniumsalz. Orangefarben. Schwer löslich in Wasser (WH., H.).

2.5-Dioxo-4-[3-brom-4-oxy-benzal]-imidazolidin, 5-[3-Brom-4-oxy-benzal]-hydantoin $C_{10}H_7O_3N_2Br = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH:C\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix} \!\!>\! CO$. *B.* Aus Hydantoin und 3-Brom-4-oxy-benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Eisessig (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **34**, 1065). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 295°. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Eisessig 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin.

2.5-Dioxo-4-[3-brom-anisal]-imidazolidin, 5-[3-Brom-anisal]-hydantoin $C_{11}H_9O_3N_2Br = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH:C\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix} \!\!>\! CO$. *B.* Durch Kochen von Hydantoin und 3-Brom-anisaldehyd bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **34**, 1063). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 267—268°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure 5-[3-Brom-4-methoxy-benzyl]-hydantoin.

2.5-Dioxo-4-[3.5-dibrom-4-oxy-benzal]-imidazolidin, 5-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzal]-hydantoin $C_{10}H_6O_3N_2Br_2 = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH:C\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix} \!\!>\! CO$. *B.* Aus Hydantoin und 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessig (JOHNSON, HOFFMAN, *Am.* **47**, 24). Bei der Einw. von 2 Mol Brom auf 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin in Eisessig bei 100°, neben wenig 5-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzyl]-hydantoin oder aus diesem bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig (J., H., *Am.* **47**, 25, 26). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 295° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, Benzol

und Wasser. Löst sich in Alkalilauge mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig 5-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzyl]-hydantoin. — Ammoniumsalz. Gelb. Schwer löslich in Wasser.

2.5-Dioxo-4-[3-nitro-anisal]-imidazolidin, 5-[3-Nitro-anisal]-hydantoin $C_{11}H_9O_5N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:C\cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot OC$ (ring: $\overset{CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:C\cdot NH}{OC\cdot NH}>CO$). *B.* Beim Erhitzen von Hydantoin und 3-Nitro-anisaldehyd mit Natriumacetat und Eisessig auf 165° (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **34**, 1059). Aus 5-[3-Nitro-anisal]-2-thio-hydantoin durch Behandeln mit einer wäßr. Lösung von Chloressigsäure (J., KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1882). — Gelbe Prismen mit $1CH_3\cdot CO_2H$ (aus Eisessig). Beginnt bei 278° sich zu zersetzen. Unlöslich in siedendem Wasser und Alkohol. — Wird durch Ferrosulfat und Ammoniak zu 5-[3-Amino-anisal]-hydantoin reduziert (J., B.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam erhält man 5-[3-Amino-4-methoxy-benzyl]-hydantoin (J., B.); geringe Mengen dieser Verbindung entstehen auch bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (J., B.). Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor erhält man 5-[3-Amino-4-oxy-benzyl]-hydantoin (J., B.; J. K.).

5-Oxo-2-thion-4-anisal-imidazolidin, 5-Anisal-2-thio-hydantoin $C_{11}H_{10}O_2N_2S = \overset{CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot NH}{OC\cdot NH}>CS$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Thio-hydantoin mit Anisaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1884). Durch Erhitzen von 1-Benzoyl-2-thio-hydantoin mit Anisaldehyd, Natriumacetat und Eisessig auf 150° und Versetzen des in Natronlauge gelösten Reaktionsprodukts mit Salzsäure (J., O'BRIEN, *J. biol. Chem.* **12**, 212). — Krystalle (aus Eisessig). F: 260° (J., K.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge bei 75° 5-[4-Methoxy-benzyl]-2-thio-hydantoin (J., K.).

1-Phenyl-5-oxo-2-thion-4-anisal-imidazolidin, 3-Phenyl-5-anisal-2-thio-hydantoin $C_{17}H_{14}O_2N_2S = \overset{CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}NH}{OC\cdot N(C_6H_5)}>CS$. *B.* Aus 3-Phenyl-2-thio-hydantoin und Anisaldehyd durch Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 451). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (WH., BR.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser, löslich in ca. 124 Tln. siedendem Alkohol (WH., BR.). — Wird durch Natriumamalgam in verd. Natronlauge zu 3-Phenyl-5-[4-methoxy-benzyl]-2-thio-hydantoin reduziert (J., BR., *Am. Soc.* **33**, 1537). — Natriumsalz. Gelbe Platten. F: ca. 280° (Zers.) (WH., BR.). Schwer löslich.

1.3-Diphenyl-5-oxo-2-thion-4-anisal-imidazolidin, 1.3-Diphenyl-5-anisal-2-thiohydantoin $C_{23}H_{18}O_2N_2S = \overset{CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot N(C_6H_5)}{OC\cdot N(C_6H_5)}>CS$. *B.* Durch Erhitzen von 1.3-Diphenyl-2-thio-hydantoin mit Anisaldehyd bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (WHEELER, BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 458). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 221—222°. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol.

5-Oxo-2-thion-4-[3-nitro-anisal]-imidazolidin, 5-[3-Nitro-anisal]-2-thio-hydantoin $C_{11}H_9O_4N_3S = \overset{CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:C\cdot NH}{OC\cdot NH}>CS$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Benzoyl-2-thio-hydantoin mit 3-Nitro-anisaldehyd bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig auf 155° (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1882). — Prismen (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 255°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit einer wäßr. Lösung von Chloressigsäure 5-[3-Nitro-anisal]-hydantoin.

3. 2-Oxy-4.6-dioxo-5-benzyl-tetrahydropyrimidin (5-Benzyl-barbitursäure)

3. 2-Oxy-4.6-dioxo-5-benzyl-tetrahydropyrimidin (5-Benzyl-barbitursäure) $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC<\overset{CO\text{—}N}{CO\cdot NH}>C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-5-benzyl-hexahydropyrimidin, S. 423.

2-Äthoxy-4.6-dioxo-5-benzyl-tetrahydropyrimidin $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC<\overset{CO\text{—}N}{CO\cdot NH}>C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzylmalonylchlorid und O-Äthyl-isoharnstoff in Benzol bei Gegenwart von Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 249722; *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 928). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in Säuren und Alkalien. — Beim Erhitzen mit 45%iger Bromwasserstoffsäure entsteht 5-Benzyl-barbitursäure.

4. **2-Oxy-4.6-dioxo-5-äthyl-5-phenyl-tetrahydropyrimidin (5-Äthyl-5-phenyl-barbitursäure)** $C_{12}H_{12}O_3N_2 = \frac{C_2H_5}{C_6H_5}{>}C{<}\frac{CO - N}{CO \cdot NH}{>}C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-5-äthyl-5-phenyl-hexahydropyrimidin, S. 423.

2-Methoxy-4.6-dioxo-5-äthyl-5-phenyl-tetrahydropyrimidin $C_{13}H_{14}O_3N_2 = \frac{C_2H_5}{C_6H_5}{>}C{<}\frac{CO - N}{CO \cdot NH}{>}C \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-malonsäuredichlorid und O-Methyl-isoharnstoff in Benzol bei Gegenwart von Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 249722; *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 928). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol; sehr leicht löslich in Säuren. — Beim Erwärmen mit 30%iger Salzsäure entsteht 5-Äthyl-5-phenyl-barbitursäure.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_2$.

1. **2.5'-Dioxy-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinoxalin], 5.7'-Dioxy-6-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-[naphtho-1'.2':2.3-pyrazin]** $C_{12}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.

HO; NH—CO; NH—CH·OH

Verbindung $C_{26}H_{22}O_5N_4 = HO \cdot C_{10}H_5{<}\frac{NH - CO \quad OC - NH}{N(CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot HC \cdot N(CH_3)}{>}C_{10}H_5 \cdot OH$ bezw. $HO \cdot C_{10}H_5{<}\frac{N = C \cdot OH \quad HO \cdot C = N}{N(CH_3) \cdot CH - O - HC \cdot N(CH_3)}{>}C_{10}H_5 \cdot OH$ (?). *B.* Aus 1-Nitroso-2.7-dioxy-naphthalin (*Hptw. Bd. VIII, S. 300*) bei der Einw. von Methylamin und Formaldehyd in Gegenwart von Soda (LANGE, D. R. P. 229127; *C.* **1911** I, 178; *Frdl.* **10**, 1320). — Nadeln (aus Alkohol). F: 304°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. **2-Oxo-4-methyl-6-[3.4-dioxy-styryl]-dihydropyrimidin, 4-Methyl-6-[3.4-dioxy-styryl]-pyrimidon-(2)** bezw. **2-Oxy-4-methyl-6-[3.4-dioxy-styryl]-pyrimidin** $C_{13}H_{12}O_3N_2 = HC{<}\frac{C(CH_3) = N}{C[CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2] \cdot NH}{>}CO$ bezw. $HC{<}\frac{C(CH_3) = N}{C[CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2] \cdot N}{>}C \cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dimethyl-pyrimidon-(2) mit Protocatechualdehyd in absol. Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (STARK, BÖGEMANN, *B.* **43**, 1128). — Undeutlich krystallinisch. Verfärbt sich beim Erhitzen; schmilzt nicht unterhalb 300°. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther. Leicht löslich in Ammoniak. Gibt mit verd. Säuren in der Kälte braune Salze. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe. Die Lösung in verd. Essigsäure färbt Rohseide, Wolle und Baumwolle braun an; die Färbung ist gegen Alkalilauge nicht beständig.

2-Oxo-4-methyl-6-[4-oxy-3-methoxy-styryl]-dihydropyrimidin, 4-Methyl-6-[4-oxy-3-methoxy-styryl]-pyrimidon-(2) $C_{14}H_{14}O_3N_2 = HC{<}\frac{C(CH_3) = N}{C[CH:CH \cdot C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3)] \cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dimethyl-pyrimidon-(2) mit Vanillin in absol. Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (STARK, BÖGEMANN, *B.* **43**, 1128; vgl. ST., *B.* **42**, 702). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 254°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. — Gibt mit verd. Säuren in der Kälte braunrote oder gelbbraune Salze. Die Lösung in verd. Essigsäure färbt Rohseide und Baumwolle braun an; die Färbung ist gegen Alkalilauge nicht beständig. — $C_{14}H_{14}O_3N_2 + HCl$. Braunrote Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sintert bei 240°, schmilzt bei 250°.

3. **[5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-oxo-5.6-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol** $C_{19}H_{24}O_3N_2$, Formel I, ist desmotrop mit [5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, S. 180.

I. $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot HC - CH - CH_2$; CH_2; CH_2; $H_2C - N - CH \cdot CH(OH) \cdot$; $CO - CH$; H_2C; CH; N

II. $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot HC - CH - CH_2$; CH_2; CH_2; $H_2C - N - CH \cdot CH(OH) \cdot$; $CO - CH$; Cl_2C; CH; N

[5-(β-Chlor-α-oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5.5-dichlor-6-oxo-5.6-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{19}H_{21}O_3N_2Cl_3$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von 3 Mol Chlor auf eine

salzsaure Lösung von Chinin-hydrochlorid (CHRISTENSEN, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **25**, 274; *C.* **1915** II, 543). Aus Chininoxychlorid (S. 180) durch Einw. von 2 Mol Chlor in Wasser (CHR., *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **25**, 278; *C.* **1915** II, 543). Durch Behandeln von [5-(β-Chlor-α-oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5-chlor-6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol (S. 180) mit unterchloriger Säure oder Chlorwasser (CHR., *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **25**, 268, 278; *C.* **1915** II, 543). — Macht aus Kaliumjodid in alkoh. Lösung Jod frei. Liefert bei der Reduktion mit schwefliger Säure [5-(β-Chlor-α-oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5-chlor-6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol. — Gibt mit verd. Ammoniak eine grüne Färbung. — $C_{19}H_{21}O_3N_2Cl_3 + HNO_3$. Blätter (aus Methanol). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Wird durch Wasser langsam zersetzt.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3N_2$.

1. **[4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3)]-imid** $C_{11}H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3)-amid-(3) mit konz. Schwefelsäure auf 100—130° (NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 219). Aus 4.5.7-Trioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (s. u.) beim Verreiben mit trocknem Kaliumpermanganat und nachfolgenden Aufkochen mit Wasser (N., S., *J. pr.* [2] **94**, 215). — Goldgelbe Blättchen. F: 379° (Zers.). Unlöslich in Wasser und neutralen organischen Lösungsmitteln; sehr schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Salzsäure, löst sich in sehr verd. Alkalilauge oder Ammoniak mit bläulicher Fluorescenz. — Geht in ammoniakalischer Lösung allmählich in 4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3)-amid-(3) über. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) im Rohr auf 240° 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-amid.

2. **5.7-Dioxy-4-oxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-1.6-naphthyridin** bezw. **4.5.7-Trioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin** $C_{12}H_8O_3N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-pyridin oder Glutazin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 656) und Anthranilsäure durch Erhitzen auf 130—160° oder durch Kochen in Wasser oder Eisessig (NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 194, 205). — Gelbe, metallglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 370° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol; in 1 l siedendem Eisessig lösen sich ca. 2 g. Leicht löslich in Ammoniak und heißer Kalilauge, schwer in Natronlauge, sehr schwer in Mineralsäuren. — Wird 4.5.7-Trioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin mit Kaliumpermanganat verrieben und das Gemisch kurze Zeit mit Wasser gekocht, so entsteht als Hauptprodukt [4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3)]-imid, als Nebenprodukt 4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3)-amid-(3); bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge erhält man je nach den Reaktionsbedingungen 4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3)-amid-(3) oder Kynursäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 541) (N., S., *J. pr.* [2] **94**, 215, 217, 222). Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) im Rohr auf 245° entsteht 4-Oxy-chinaldin (N., S., *J. pr.* [2] **94**, 215). Liefert mit konz. Schwefelsäure bei 140° 5.7-Dioxy-4-oxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-1.6-naphthyridin-sulfonsäure-(x). Liefert mit Acetanhydrid und Natriumacetat beim Kochen ein Monoacetylderivat (s. u.), mit Benzoylchlorid in Pyridin ein Dibenzoylderivat (s. u.). Gibt mit diazotiertem p-Nitranilin [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 8⟩-[5.7-dioxy-4-oxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-1.6-naphthyridin] (Syst. No. 3784). — $C_{12}H_8O_3N_2 + HCl + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Spaltet bei 135° das Krystallwasser, bei 200° Chlorwasserstoff ab. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $KC_{12}H_7O_3N_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbliche Nadeln. Wird bei 110° schmutzig violett. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser.

Monoacetylderivat $C_{14}H_{10}O_4N_2 = N_2C_{12}H_7O_3(CO \cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 208). — Gelbliche Tafeln (aus Eisessig). F: ca. 37[illegible]°.

Dibenzoylderivat $C_{26}H_{16}O_5N_2 = N_2C_{12}H_6O_3(CO \cdot C_6H_5)_2$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus 5.7-Dioxy-4-oxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-1.6-naphthyridin und Benzoylchlorid in Pyridin (NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 209). — Gelbliche Tafeln mit $1C_5H_5N$ (aus wäßr. Pyridin). Erweicht bei 160°, schmilzt bei ca. 205° zu einer roten Flüssigkeit; schwer löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln. Verliert beim Verreiben mit Salzsäure das Pyridin und färbt sich rosa. Geht beim Lösen in kaltem Benzol in die höherschmelzende Form über.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. o. — Gelbliche Nädelchen. F: 235° (N., S.). Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. — Geht beim Lösen in Pyridin in die niedrigerschmelzende Form über.

3. 4.5-Dioxy-2-oxo-4.5-diphenyl-imidazolidin, 4.5-Dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) $C_{15}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{matrix}(HO)(C_6H_5)C\cdot NH \\ (HO)(C_6H_5)C\cdot NH\end{matrix}\!>\!CO$.

1.3-Dimethyl-4.5-dioxy-4.5-bis-[4-brom-phenyl]-imidazolidon-(2) $C_{17}H_{16}O_3N_2Br_2$ = $\begin{matrix}(HO)(C_6H_4Br)C\cdot N(CH_3) \\ (HO)(C_6H_4Br)C\cdot N(CH_3)\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Beim Kochen von 4.4′-Dibrom-benzil mit N.N′-Dimethyl-harnstoff in Natriumäthylat-Lösung (BILTZ, *B.* **43**, 1990). — Tafeln (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Äther, Benzol und Ligroin. — Geht beim Schmelzen in 1.3-Dimethyl-5.5-bis-[4-brom-phenyl]-hydantoin über.

4. 1.3-Bis-[oxy-α-pyridyl-methyl]-cyclohexanon-(2) $C_{18}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Pyridinaldehyd und Cyclohexanon in verd. Natronlauge (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 113). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Essigsäure, fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform. Löst sich leicht in verd. Salzsäure.

[Formel: $C_5H_4N\cdot CH(OH)\cdot HC<\begin{matrix}H_2C-CH_2-CH_2\\ CO\end{matrix}>CH\cdot CH(OH)\cdot C_5H_4N$]

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3N_2$.

β.γ-Dioxo-α-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-γ-[6-oxy-chinolyl-(4)]-propan $C_{19}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $CH_2:CH\cdot HC-CH-CH_2$; CH_2; CH_2; H_2C-NH; $CO\cdot CO\cdot$ (6-Oxy-chinolyl-(4)), OH]

γ-Oxo-β-oximino-α-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-γ-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-propan, Isonitrosochinotoxin $C_{20}H_{23}O_3N_3$ = $HNC_5H_8(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ (*S. 77*). Gibt bei Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eiswasser Chininsäure und sehr geringe Mengen Merochinen-nitril (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 492) (RABE, MILARCH, *A.* **382**, 367).

Isonitrosomethylchinotoxin $C_{21}H_{25}O_3N_3$ = $CH_3\cdot NC_5H_8(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ (*S. 77*). Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis Chininsäure und N-Methyl-merochinen-nitril (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 492) (RABE, MILARCH, *A.* **382**, 368).

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_3N_2$.

1. ***4-Oxo-2-[3.4-dioxy-styryl]-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin, 2-[3.4-Dioxy-styryl]-chinazolon-(4)*** bezw. ***4-Oxy-2-[3.4-dioxy-styryl]-chinazolin*** $C_{16}H_{12}O_3N_2$, Formel I bezw. II bezw. III.

[Formeln: I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\ N=C\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2\end{matrix}$ — II. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N\\ NH-C\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2\end{matrix}$ — III. $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=N\\ N=C\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2\end{matrix}$]

I. II. III.

2-[4-Oxy-3-methoxy-styryl]-chinazolon-(4) $C_{17}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ N=C\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Methyl-chinazolon-(4) und Vanillin beim Zusammenschmelzen (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc.* **32**, 1658). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 280° (korr.).

2-[4-Oxy-3-methoxy-styryl]-chinazolon-(4)-hydroxymethylat-(1) $C_{18}H_{18}O_4N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO-\!\!-\!\!-\!\!-NH\\ N(CH_3)(OH):C\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{17}O_3N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[4-Oxy-3-methoxy-styryl]-chinazolon-(4) mit

Methyljodid im Rohr auf 120° (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 693). Lachsfarbene Krystalle (aus Methanol). F: 223—225° (unkorr.). Schwer löslich in Wasser, löslich in verd. Alkohol.

2. *1-Oxy-3.3'-dioxo-diisoindolinyl-(1.1')* $C_{16}H_{12}O_3N_2$ = $C_6H_4<{CH \atop CO}>NH$ $HN<{C(OH) \atop CO}>C_6H_4$. Vgl. 3-Oxo-1-[2-aminoformyl-benzoyl]-isoindolin(?), Ergw. Bd. XX/XXII, S. 593.

2. 2-Oxy-3-oxo-7-methyl-2-[3-oxy-7-methyl-indolyl-(2)] indolin $C_{18}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring(CH₃)—CO—C(OH)·C(C(OH)—Benzolring(CH₃)); NH—NH]

1-Nitroso-2-oxy-3-oxo-7-methyl-2-[1-acetyl-3-acetoxy-7-methyl-indolyl-(2)]-indolin(?) $C_{22}H_{19}O_6N_3 = CH_3\cdot C_6H_3<{CO \atop N(NO)}>C(OH)\cdot C\ll{C(O\cdot CO\cdot CH_3) \atop N(CO\cdot CH_3)}>C_6H_3\cdot CH_3$(?). Zur Konstitution vgl. POSNER, *B.* **59** [1926], 1806, 1820. — *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Suspension von O.O'-Diacetyl-7.7'-dimethyl-indigweiß (S. 176) in Eisessig (VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B.* **52**, 329; Po.). — Hellgelbe bis rotgelbe Tafeln (aus Eisessig oder Toluol). F: 178° (Zers.) (V., v. PF.; Po.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (Po.). — Färbt sich am Licht dunkelviolett und spaltet dabei Stickoxyd und Essigsäure ab (Po.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (V., v. PF.; Po.).

1-Nitroso-2-oxy-3-oxo-7-methyl-2-[1-benzoyl-3-benzoyloxy-7-methyl-indolyl-(2)]-indolin(?) $C_{32}H_{23}O_6N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_3<{CO \atop N(NO)}>C(OH)\cdot C\ll{C(O\cdot CO\cdot C_6H_5) \atop N(CO\cdot C_6H_5)}>C_6H_3\cdot CH_3$(?). Zur Konstitution vgl. POSNER, *B.* **59** [1926], 1806, 1821. — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B.* **52**, 329; Po.). — Orangegelbe bis rote Krystalle (aus Toluol). F: 175° (Zers.) (V., v. PF.; Po.). Löslich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung blau (V., v. PF.; Po.).

l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3N_2$.

5-Oxy-4'.4''-dioxo-1'.4'.1''.4''-tetrahydro-[dichinolino-2'.3':1.2;2''.3'':3.4-cyclopentadien-(1.3)] $C_{19}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5.4'.4''-Trioxy-[dichinolino-2'.3':1.2;2''.3'':3.4-cyclopentadien-(1.3)], S. 181.

[Formel: C₆H₄<CO—C=…NH>; CH(OH); C(=C)<NH, CO>C₆H₄]

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_3N_2$.

9-Oxy-2.3;6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolinchinon-(4.8), 3-Oxy-9.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[chinolino-2'.3':1.2-acridin] („**Oxychinacridon**") $C_{20}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 80)*. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in siedendem Eisessig 4.8-Dioxy-2.3;6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolinchinon-(9.10) (S. 524) (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 467). Liefert bei der Einw. von Kaliumpermanganat in neutraler wäßriger Lösung 4.4'-Dioxy-dichinolyl-(2.3')-dicarbonsäure-(3.2') (B., N., *B.* **52**, 476). Bei der Oxydation mit heißer 6%iger Salpetersäure erhält man als Hauptprodukt 4.8-Dioxy-2.3;6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolinchinon-(9.10); daneben entstehen Nitroderivate dieser Verbindung und geringe Mengen x-Nitro-9-oxy-2.3;6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolinchinon-(4.8) und 9-Oxy-2.3(oder 6.7)-benzo-1.5-phenanthrolinchinon-(4.8)-dicarbonsäure-(6.7 oder 2.3); x-Nitro-9-oxy-2.3;6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolinchinon-(4.8) entsteht als Hauptprodukt beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,2).

[Formel: OC, NH, CO, HO·, NH]

x-Nitro-9-oxy-2.3;6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolinchinon-(4.8) $C_{20}H_{11}O_5N_3$ = $N_2C_{20}H_{11}O_3(NO_2)$. *B.* Beim Kochen von 9-Oxy-2.3;6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolinchinon-(4.8) mit Salpetersäure (D: 1,2) (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 471). — Braune Nadeln

(aus Nitrobenzol). Schmilzt bei 330° nach vorangehender Schwärzung. Etwa 2,5 Tle. lösen sich in 100 Tln. siedendem Nitrobenzol, sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Sehr wenig löslich in heißen Alkalilaugen. — Wird durch Natriumdichromat in Eisessig zu x-Nitro-4.8-dioxy-2.3;6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolinchinon-(9.10) (S. 525) oxydiert. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_3N_2$.

Verbindung $C_{23}H_{14}O_3N_2$, Formel I oder II (R = H).

N-Benzoylderivat $C_{30}H_{18}O_4N_2$, Formel I oder II (R = $C_6H_5\cdot CO$). Diese Formeln werden dem Höchster Gelb R (S. 373) zugeschrieben. Als zugehöriges Chlorid $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$ wird der Dessoulavysche Körper (S. 373) angesehen.

I. II.

3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_4N_2$.

1. 4.5-Dioxy-3.6-dioxo-hexahydropyridazin $C_4H_6O_4N_2 = \begin{matrix} HO\cdot HC\cdot CO\cdot NH \\ HO\cdot HC\cdot CO\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Aus d-Weinsäure-dihydrazid und Jod in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 219). — Pulver. Bräunt sich bei 220°, sintert bei 280° und ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Natronlauge und Ammoniak. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{10}O_4N_2$.

1. ***4.5-Dioxy-2.6-dioxo-4.5-dimethyl-hexahydropyrimidin, 4.5-Dioxy-4.5-dimethyl-hydrouracil*** $C_6H_{10}O_4N_2 = (HO)(CH_3)C<\begin{matrix} C(CH_3)(OH)\cdot NH \\ CO\text{———}NH \end{matrix}>CO$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 484.

4.5-Dioxy-2.6-dioxo-1.4.5-trimethyl-hexahydropyrimidin, 4.5-Dioxy-1.4.5-trimethyl-hydrouracil $C_7H_{12}O_4N_2 = (HO)(CH_3)C<\begin{matrix} C(CH_3)(OH)\cdot NH \\ CO\text{———}N(CH_3) \end{matrix}>CO$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 485.

2. ***3.6-Dioxo-2.5-bis-oxymethyl-piperazin, Lactam des Serylserins, „Serinanhydrid"*** $C_6H_{10}O_4N_2 = HN<\begin{matrix} CO\cdot CH(CH_2\cdot OH) \\ CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO \end{matrix}>NH$.

Aktive Form, Lactam des l-Seryl-l-serins, „l-Serinanhydrid" *(S. 82)*. Gibt bei 4-stdg. Erhitzen mit 60%iger Salpetersäure auf 90° 43% Oxalsäure (MÖRNER, *H.* **95**, 273).

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_4N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_4O_4N_2$.

1. ***6-Oxy-2.4.5-trioxo-hexahydropyrimidin, Isodialursäure*** $C_4H_4O_4N_2 = OC<\begin{matrix} CO\text{———}NH \\ CH(OH)\cdot NH \end{matrix}>CO$.

6-Methoxy-2.4-dioxo-5-carbäthoxyimino-hexahydropyrimidin bezw. 6-Methoxy-2.4-dioxo-5-carbäthoxyamino-tetrahydropyrimidin, 5-Carbäthoxyamino-4-methoxy-uracil $C_8H_{11}O_5N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot N{:}C<\begin{matrix} CO\text{———}NH \\ CH(O\cdot CH_3)\cdot NH \end{matrix}>CO$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C<\begin{matrix} CO\text{———}NH \\ C(O\cdot CH_3)\cdot NH \end{matrix}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Er-

hitzen des Silbersalzes des Uramil-carbonsäure-(7)-äthylesters (Syst. No. 3774) mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (BILTZ, *A.* **404**, 204). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 224° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, Aceton und Acetanhydrid, sehr schwer oder unlöslich in Essigester, Chloroform und Äther. — Gibt beim Behandeln mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad Uramil. Bei der Einw. von konz. Ammoniak bei Zimmertemperatur entsteht Uramil-carbonsäure-(7)-äthylester.

1-Methyl-6-oxy-2.4.5-trioxo-hexahydropyrimidin, Methylisodialursäure $C_5H_6O_4N_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}NH}{CH(OH)\cdot N(CH_3)}>CO$ *(S. 84)*. *B.* Zur Bildung aus 3-Methyl-isobarbitursäure und Bromwasser vgl. BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 111.

1-Methyl-6-methoxy-2.4-dioxo-5-carbäthoxyimino-hexahydropyrimidin bezw. **1-Methyl-6-methoxy-2.4-dioxo-5-carbäthoxyamino-tetrahydropyrimidin, 3-Methyl-5-carbäthoxyamino-4-methoxy-uracil** $C_9H_{13}O_5N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}NH}{CH(O\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}NH}{C(O\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des 1-Methyl-uramilcarbonsäure-(7)-äthylesters (Syst. No. 3774) mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (BILTZ, *A.* **404**, 212). — Prismen (aus Alkohol). F: 206° (korr.; unter Rotfärbung). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer löslich in Wasser und Chloroform, unlöslich in Äther. — Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad erhält man 1-Methyl-uramil. Ist beständig gegen Erwärmen mit Ammoniak auf dem Wasserbad.

2. ***5-Oxy-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, N.N'-Tartronyl-harnstoff, 5-Oxy-barbitursäure, Dialursäure*** $C_4H_4O_4N_2 = HO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ *(S. 85)*. *B.* Zur Bildung aus Alloxan und salzsaurer Zinnchlorür-Lösung vgl. BILTZ, DAMM, *B.* **46**, 3663, 3664; BÖESEKEN, *R.* **37**, 153. — Prismen oder Blättchen. Rötet sich bei ca. 180° (BILTZ, D.). F: 214—215° (Zers.; korr.) (BILTZ, D.). Leicht löslich in siedendem Wasser (BILTZ, D.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BÖES. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: ca. 6×10^{-5} (BÖES.). Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Borsäure nicht beeinflußt (BÖES.). — Dialursäure gibt bei längerem Erhitzen auf 190—200° Hydurilsäure (Syst. No. 4171) (BILTZ, HEYN, *B.* **52**, 1302). Beim Kochen mit Ammoniumchlorid in wäßr. Lösung erhält man Uramil (BILTZ, D.). Bei der Einw. von Benzochinon in wäßr. Lösung entsteht Alloxantin (Syst. No. 4172) neben Chinhydron (RICHTER, *B.* **44**, 2156). Liefert beim Behandeln mit Triketohydrindenhydrat in Wasser Hydrindantin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 631) (RUHEMANN, *Soc.* **99**, 1310; HARDING, WARNEFORD, *J. biol. Chem.* **25**, 332). Bei der Einw. von Harnstoff im künstlichen Kreislaufversuch bildet sich Harnsäure (IZAR, *H.* **73**, 325). Liefert beim Kochen mit Methylamin in Essigsäure 7-Methyl-uramil (BILTZ, D.). — Dialursäure gibt mit Kaliumdichromat in Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder in Salpetersäure (D: 1,33) bei 100° eine grüne Färbung (AGULHON, THOMAS, *Bl.* [4] **11** 70). Beim Behandeln mit Phenol und Natriumhypochlorit-Lösung entsteht eine hellblaue Färbung (THOMAS, *Bl.* [4] **11**, 798). Titrimetrische Bestimmung mit Jod-Kaliumjodid-Lösung: BIILMANN, BENTZON, *B.* **51**, 523. — Verbindung von Dialursäure mit p-Chinondiimid („p-Phenylendiimindialurat") $C_{10}H_{10}O_4N_4 = C_4H_4O_4N_2 + HN:C_6H_4:NH$. Vgl. hierzu die Verbindung von Alloxan mit p-Phenylendiamin, S. 430.

O-Acetyl-dialursäure $C_6H_6O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ *(S. 86)*. Wird von BILTZ, *A.* **404**, 191 als 1-Acetyl-dialursäure aufgefaßt.

1-Methyl-5-oxy-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1-Methyl-dialursäure $C_5H_6O_4N_2 = HO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}NH}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$. *B.* Bei der Reduktion von symm. Dimethylalloxantin (Syst. No. 4172) mit $2^1/_2$%ige Natriumamalgam in Wasser unter Kühlung (BILTZ, DAMM, *B.* **46**, 3665). Beim Kochen von Methylalloxan (S. 434) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (B., D.). — Nadeln oder Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser), wasserfreie Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 167—168° (korr.), wasserfrei bei 184—185° (korr.) (B., D.). Rötet sich oberhalb 200° (B., D.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Aceton, Essigester und kaltem Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform (B., D.). — Gibt mit Ammoniak in siedender essigsaurer Lösung 1-Methyl-uramil (Syst. No. 3774) (B., D.). Beim Erhitzen mit Methylamin in Essigsäure auf dem Wasserbad bildet sich 1.7-Dimethyl-uramil (B., D.). Liefert beim Erhitzen mit Alloxanmonohydrat in wäßr. Lösung N-Methyl-alloxantin (B., HEYN, *B.* **52**, 1310).

1.3-Dimethyl-5-oxy-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-dialursäure $C_6H_8O_4N_2 = HO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ *(S. 86)*. *B.* Zur Bildung aus Amalinsäure und Natriumamalgam vgl. BILTZ, DAMM, *B.* **46**, 3667. — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei ca. 218° (Zers.; korr.). Schwer löslich in siedendem Wasser. — Gibt beim Eindampfen mit Methylamin in Essigsäure auf dem Wasserbad 1.3.7-Trimethyluramil. — Natriumsalz. Prismen. Das feuchte Salz wird an der Luft rasch schwarz violett.

3. ***2 - Oxy - 4.5.6 - trioxo - hexahydropyrimidin*** $C_4H_4O_4N_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CH\cdot OH$.

2-Methylmercapto-6-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin bezw. **2-Methylmercapto-5.6-diamino-pyrimidon-(4)** $C_5H_8ON_4S = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)\cdot NH}{CO\text{———}NH}>CH\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2)\cdot N}{CO\text{—}NH}>C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 87)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Methylmercapto-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydropyrimidin durch Reduktion mit Schwefelammonium vgl. JOHNS, BAUMANN, *J. biol. Chem.* **14**, 385. — F: 211° (Zers.) (JOHNS, B., *J. biol. Chem.* **14**, 386). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Benzol (JOHNS, B., *J. biol. Chem.* **14**, 386). — Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff auf 180° 6.8-Dioxy-2-methylmercapto-purin (Syst. No. 4172) (JOHNS, B., *J. biol. Chem.* **14**, 386). Beim Erhitzen mit Guanidiniumrhodanid auf 180° bildet sich 8-Amino-6-oxy-2-methylmercapto-purin (Syst. No. 4172) (JOHNS, B., *J. biol. Chem.* **14**, 387). Beim Behandeln mit Thiophosgen in Wasser entsteht 6-Oxy-8-mercapto-2-methylmercapto-purin (JOHNS, B., *J. biol. Chem.* **15**, 521). — Gibt mit Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure in alkalischer oder neutraler Lösung grüne, in saurer Lösung blaue Färbungen (JOHNSON, JOHNS, *Am. Soc.* **36**, 977).

1-Methyl-2-methylmercapto-6-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin bezw. **3-Methyl-2-methylmercapto-5.6-diamino-pyrimidon-(4)** $C_6H_{10}ON_4S = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)\cdot NH}{CO\text{—}N(CH_3)}>CH\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2)\text{—}N}{CO\cdot N(CH_3)}>C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-2-methylmercapto-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydropyrimidin mit Schwefelammonium in Wasser (JOHNS, HENDRIX, *J. biol. Chem.* **20**, 159). — Prismen (aus Wasser). F: 212°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff auf 160—170° 1-Methyl-6.8-dioxy-2-methylmercapto-purin (Syst. No. 4172).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_6O_4N_2$.

1. ***2.5-Dioxy-6-oxo-4-oxymethyl-dihydropyrimidin, 2.5-Dioxy-4-oxymethyl-pyrimidon-(6)*** $C_5H_6O_4N_2 = HO\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot OH)\cdot N}{CO\text{———}NH}>C\cdot OH$.

5-Phenoxy-2-äthylmercapto-4-phenoxymethyl-pyrimidon-(6) bezw. **6-Oxy-5-phenoxy-2-äthylmercapto-4-phenoxymethyl-pyrimidin** $C_{19}H_{18}O_3N_2S = C_6H_5\cdot O\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5)\cdot N}{CO\text{————}NH}>C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot O\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5)\cdot N}{C(OH)\text{====}N}>C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Phenoxy-6-oxo-2-thion-4-phenoxymethyl-tetrahydropyrimidin (S. 513) mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung auf 100° (JOHNSON, HILL, *Am.* **48**, 302). — Prismen (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser.

5-β-Naphthoxy-2-äthylmercapto-4-β-naphthoxymethyl-pyrimidon-(6) bezw. **6-Oxy-5-β-naphthoxy-2-äthylmercapto-4-β-naphthoxymethyl-pyrimidin** $C_{27}H_{22}O_3N_2S = C_{10}H_7\cdot O\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_7)\cdot N}{CO\text{————}NH}>C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_7\cdot O\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_7)\cdot N}{C(OH)\text{====}N}>C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-β-Naphthoxy-6-oxo-2-thion-4-β-naphthoxymethyl-tetrahydropyrimidin, Äthylbromid und Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, HILL, *Am.* **48**, 305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. ***5-Oxy-2.6-dioxo-4-oxymethyl-tetrahydropyrimidin*** $C_5H_6O_4N_2 = HO\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot OH)\cdot NH}{CO\text{———}NH}>CO$.

5-Phenoxy-2.6-dioxo-4-phenoxymethyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2.6-Dioxy-5-phenoxy-4-phenoxymethyl-pyrimidin** $C_{17}H_{14}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot O\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5)\cdot NH\\ CO\text{————————}NH\end{matrix}{>}CO$ bezw. $C_6H_5\cdot O\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5)\cdot N\\ C(OH)\text{=======}N\end{matrix}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **5-Phenoxy-4-phenoxymethyl-uracil.** *B.* Beim Kochen von 5-Phenoxy-6-oxo-2-thion-4-phenoxymethyl-tetrahydropyrimidin mit konzentrierter wäßriger Chloressigsäure-Lösung (JOHNSON, HILL, *Am.* **48**, 303). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—150° 5-Phenoxy-2.6-dioxo-4-chlormethyl-tetrahydropyrimidin.

5-β-Naphthoxy-2.6-dioxo-4-β-naphthoxymethyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2.6-Dioxy-5-β-naphthoxy-4-β-naphthoxymethyl-pyrimidin** $C_{25}H_{18}O_4N_2$ = $C_{10}H_7\cdot O\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_7)\cdot NH\\ CO\text{————————}NH\end{matrix}{>}CO$ bezw. $C_{10}H_7\cdot O\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_7)\cdot N\\ C(OH)\text{=======}N\end{matrix}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **5-β-Naphthoxy-4-β-naphthoxymethyl-uracil.** *B.* Beim Kochen von 5-β-Naphthoxy-6-oxo-2-thion-4-β-naphthoxymethyl-tetrahydropyrimidin mit konzentrierter wäßriger Chloressigsäure-Lösung (JOHNSON, HILL, *Am.* **48**, 306). — Nadeln (aus Alkohol). F: 256—258°. Unlöslich in Wasser und Benzol.

5-Phenoxy-2.6-dioxo-4-mercaptomethyl-tetrahydropyrimidin bezw. **2.6-Dioxy-5-phenoxy-4-mercaptomethyl-pyrimidin** $C_{11}H_{10}O_3N_2S$ = $C_6H_5\cdot O\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot SH)\cdot NH\\ CO\text{————}NH\end{matrix}{>}CO$ bezw. $C_6H_5\cdot O\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot SH)\cdot N\\ C(OH)\text{===}N\end{matrix}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **5-Phenoxy-4-mercaptomethyl-uracil.** *B.* Aus 5-Phenoxy-2.6-dioxo-4-chlormethyl-tetrahydro-pyrimidin und Kaliumrhodanid in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, HILL, *Am.* **48**, 304). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 182°.

5-Phenoxy-6-oxo-2-thion-4-phenoxymethyl-tetrahydropyrimidin bezw. **6-Oxy-5-phenoxy-2-mercapto-4-phenoxymethyl-pyrimidin** $C_{17}H_{14}O_3N_2S$ = $C_6H_5\cdot O\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5)\cdot NH\\ CO\text{————————}NH\end{matrix}{>}CS$ bezw. $C_6H_5\cdot O\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5)\cdot N\\ C(OH)\text{=======}N\end{matrix}{>}C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **5-Phenoxy-4-phenoxymethyl-2-thio-uracil.** *B.* Aus der Natriumverbindung des α.γ-Diphenoxy-acetessigsäureäthylesters und Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, HILL, *Am.* **48**, 302; vgl. *Am. Soc.* **35**, 1025). — Prismen (aus Alkohol). F: 218° (J., H., *Am.* **48**, 302). Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser (J., H., *Am.* **48**, 302). — Geht beim Erhitzen mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung auf 100° in 5-Phenoxy-2-äthylmercapto-4-phenoxymethyl-pyrimidon-(6) über (J., H., *Am.* **48**, 302). Beim Kochen mit konzentrierter wäßriger Chloressigsäure-Lösung entsteht 5-Phenoxy-2.6-dioxo-4-phenoxymethyl-tetrahydropyrimidin (J., H., *Am.* **48**, 303).

5-β-Naphthoxy-6-oxo-2-thion-4-β-naphthoxymethyl-tetrahydropyrimidin bezw. **6-Oxy-5-β-naphthoxy-2-mercapto-4-β-naphthoxymethyl-pyrimidin** $C_{25}H_{18}O_3N_2S$ = $C_{10}H_7\cdot O\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_7)\cdot NH\\ CO\text{————————}NH\end{matrix}{>}CS$ bezw. $C_{10}H_7\cdot O\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_7)\cdot N\\ C(OH)\text{=======}N\end{matrix}{>}C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **5-β-Naphthoxy-4-β-naphthoxymethyl-2-thio-uracil.** *B.* Aus der Natriumverbindung des α.γ-Di-β-naphthoxy-acetessigsäureäthylesters und Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, HILL, *Am.* **48**, 305; vgl. *Am. Soc.* **35**, 1027). — Tafeln (aus Alkohol). F: 224—226°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Durch Einw. von Äthylbromid und Natriumäthylat-Lösung entsteht 5-β-Naphthoxy-2-äthylmercapto-4-β-naphthoxymethyl-pyrimidon-(6) (J., H., *Am.* **48**, 305).

3. ***4-Oxy-2.5.6-trioxo-4-methyl-hexahydropyrimidin*** $C_5H_6O_4N_2$ = $OC{<}\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot NH\\ CO\text{————}NH\end{matrix}{>}CO$.

4-Oxy-2.5.6-trioxo-1.4-dimethyl-hexahydropyrimidin $C_6H_8O_4N_2$ = $OC{<}\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot NH\\ CO\text{———}N(CH_3)\end{matrix}{>}CO$ und sein Hydrat, **4.5.5-Trioxy-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-hexahydropyrimidin, 4.5.5-Trioxy-1.4-dimethyl-hydrouracil** $C_6H_{10}O_5N_2$ = $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot NH\\ CO\text{———}N(CH_3)\end{matrix}{>}CO$. *B.* Aus 5-Amino-1.4-dimethyl-uracil (S. 415) und Bromwasser im Kältegemisch (BEHREND, HENKEL, *A.* **378**, 183). — Das Hydrat bildet Krystalle

(aus sehr verd. Essigsäure). Zersetzt sich bei 133°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Kaliumdicarbonat-Lösung ω-Methyl-oxalursäure (Ergw. Bd. III, S. 331), N-Methyl-N′-acetyl-harnstoff, wenig Methylparabansäure und Oxalsäure. Zersetzt sich beim Aufbewahren in einer wäßr. Lösung von Kaliumcarbonat und Kaliumdicarbonat. Geht beim Erhitzen mit Alkohol in 4-Oxy-5.5-diäthoxy-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-hexahydropyrimidin über.

4-Oxy-2.5.6-trioxo-3.4-dimethyl-hexahydropyrimidin $C_6H_8O_4N_2$ = $OC<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot N(CH_3)\\CO\text{———————}NH\end{matrix}>CO$ und sein Hydrat, **4.5.5-Trioxy-2.6-dioxo-3.4-dimethyl-hexahydropyrimidin, 4.5.5-Trioxy-3.4-dimethyl-hydrouracil** $C_6H_{10}O_5N_2$ = $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}>C<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot N(CH_3)\\CO\text{———————}NH\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 5-Amino-3.4-dimethyl-uracil (S. 415) und Bromwasser im Kältegemisch (BEHREND, HENKEL, *A.* **378**, 177). — Das Hydrat bildet Krystalle (aus Wasser und wenig Essigsäure). Zersetzt sich bei 120°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Kaliumdicarbonat-Lösung ω-Methyl-oxalursäure und Methylparabansäure. Zersetzt sich beim Aufbewahren in einer wäßr. Lösung von Kaliumcarbonat und Kaliumdicarbonat. Beim Erhitzen mit Alkohol bildet sich 4-Oxy-5.5-diäthoxy-2.6-dioxo-3.4-dimethyl-hexahydropyrimidin.

4-Oxy-5.5-diäthoxy-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-hexahydropyrimidin, 4-Oxy-5.5-diäthoxy-1.4-dimethyl-hydrouracil $C_{10}H_{18}O_5N_2$ = $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O\\C_2H_5\cdot O\end{matrix}>C<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot NH\\CO\text{———}N(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 4.5.5-Trioxy-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-hexahydropyrimidin mit Alkohol (BEHREND, HENKEL, *A.* **378**, 184). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124—126°. Löslich in ca. 20 Tln. kaltem Alkohol, schwer löslich in Äther.

4-Oxy-5.5-diäthoxy-2.6-dioxo-3.4-dimethyl-hexahydropyrimidin, 4-Oxy-5.5-diäthoxy-3.4-dimethyl-hydrouracil $C_{10}H_{18}O_5N_2$ = $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O\\C_2H_5\cdot O\end{matrix}>C<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot N(CH_3)\\CO\text{———————}NH\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 4.5.5-Trioxy-2.6-dioxo-3.4-dimethyl-hexahydropyrimidin mit Alkohol (BEHREND, HENKEL, *A.* **378**, 178). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114—116°. Löslich in ca. 10 Tln. kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Äther.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_8O_4N_2$.

1. ***2.4.6-Trioxo-5-[β-oxy-äthyl]-hexahydropyrimidin, 5-[β-Oxy-äthyl]-barbitursäure*** $C_6H_8O_4N_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}>CO$. *B.* Aus γ-Phthalimido-äthylmalonsäure-diäthylester und Harnstoff in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **35**, 1003). — Hellgelbes Pulver (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in heißem Wasser und Alkohol. Löslich in Natronlauge.

2. ***4.4′-Dioxy-5.5′-dioxo-2.3.4.5.4′.5′-hexahydro-[pyrrolo-3′.2′:2.3-pyrrol], Dilactam der β.β′-Diamino-α.α′-dioxy-adipinsäure*** $C_6H_8O_4N_2$ = $OC<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH\text{———}NH\\NH\text{———}CH\cdot CH(OH)\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Erhitzen des Monolactams der β.β′-Diamino-α.α′-dioxy-adipinsäure-α.α′-dicarbonsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 685) auf 180° (TRAUBE, LAZAR, *B.* **46**, 3450). — Prismen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol.

4. 2.4.6-Trioxo-5-äthyl-5-[β-oxy-äthyl]-hexahydropyrimidin, 5-Äthyl-5-[β-oxy-äthyl]-barbitursäure $C_8H_{12}O_4N_2$ = $\begin{matrix}C_2H_5\\HO\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}>CO$.

2.4.6-Trioxo-5-äthyl-5-[β-äthoxy-äthyl]-hexahydropyrimidin, 5-Äthyl-5-[β-äthoxy-äthyl]-barbitursäure $C_{10}H_{16}O_4N_2$ = $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-[β-äthoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung auf ca. 100° (Chem. Werke BYK, D.R.P. 285636; *C.* **1915** II, 639; *Frdl.* **12**, 708). — F: 182—184°.

2.4.6-Trioxo-5-äthyl-5-[β-phenoxy-äthyl]-hexahydropyrimidin, 5-Äthyl-5-[β-phenoxy-äthyl]-barbitursäure $C_{14}H_{16}O_4N_2$ = $\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Kochen von Äthyl-[β-phenoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester mit Guanidinnitrat

und Natriumäthylat-Lösung und nachfolgenden Erhitzen des nicht näher beschriebenen 5-Äthyl-5-[β-phenoxy-äthyl]-barbitursäure-imids-(2) mit 40%iger Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 295492; *C.* **1917** I, 149; *Frdl.* **13**, 798). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189°.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{14}O_4N_2$.

1. ***2.4.6-Trioxo-5-[β-oxy-äthyl]-5-propyl-hexahydropyrimidin, 5-[β-Oxy-äthyl]-5-propyl-barbitursäure*** $C_9H_{14}O_4N_2$ = $\begin{matrix}C_2H_5\cdot CH_2\\HO\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}>CO$.

2.4.6-Trioxo-5-[β-p-tolyloxy-äthyl]-5-propyl-hexahydropyrimidin, 5-[β-p-Tolyloxy-äthyl]-5-propyl-barbitursäure $C_{16}H_{20}O_4N_2$ = $\begin{matrix}C_2H_5\cdot CH_2\\CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Erhitzen des aus [β-p-Tolyloxy-äthyl]-propyl-malonsäurediäthylester und Guanidinnitrat in Gegenwart von Natriumäthylat erhältlichen, nicht näher beschriebenen 5-[β-p-Tolyloxy-äthyl]-5-propyl-barbitursäure-imids-(2) mit 40%iger Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 295492; *C.* **1917** I, 149; *Frdl.* **13**, 798). — Krystalle (aus Alkohol). F: 217°.

2. ***Bis-[5-oxy-piperidon-(2)]-spiran-(3.3'), Dilactam der Bis-[γ-amino-β-oxy-propyl]-malonsäure*** $C_9H_{14}O_4N_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\NH\text{———}CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(OH)\\CO\text{———}NH\end{matrix}>CH_2$. Existiert in drei stereoisomeren Formen (LEUCHS, GIESELER, *B.* **45**, 2126).

a) Bei ca. 260° unter Zersetzung schmelzende Form. *B.* Aus der bei 156—158° schmelzenden und der bei 153—154,5° schmelzenden Form des Dilactons der Bis-[γ-brom-β-oxy-propyl]-malonsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 681) durch Aufbewahren mit gesättigter wäßriger Ammoniak-Lösung (L., G.). — Geschmacklose Prismen (aus Wasser). F: ca. 260° (Zers.). Schwer löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Aceton, heißem Methanol und heißem Alkohol.

b) Bei ca. 245° unter Zersetzung schmelzende Form. *B.* Beim Aufbewahren der bei 156—158° schmelzenden Form des Dilactons der Bis-[γ-brom-β-oxy-propyl]-malonsäure mit gesättigter wäßriger Ammoniak-Lösung (L., G.). — Säulen von schwach bitterlich süßem Geschmack. F: ca. 245° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Aceton und Alkohol, ziemlich schwer in Methanol und kaltem Eisessig.

c) Bei ca. 235° unter Zersetzung schmelzende Form. *B.* Beim Behandeln der bei 108—110° schmelzenden Form des Dilactons der Bis-[γ-brom-β-oxy-propyl]-malonsäure mit gesättigter wäßriger Ammoniak-Lösung (L., G.). — Prismen (aus Wasser). Schmeckt schwach süß und etwas bitter. F: ca. 235° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Methanol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4N_2$.

2-Oxy-4.5.6-trioxo-tetrahydropyrimidin $C_4H_2O_4N_2 = OC<\begin{matrix}CO\text{—}N\\CO\cdot NH\end{matrix}>C\cdot OH$.

2-Methylmercapto-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydropyrimidin bezw. **2-Methylmercapto-4-oxo-6-amino-5-oximino-dihydropyrimidin** $C_5H_6O_2N_4S$ = $HO\cdot N:C<\begin{matrix}C(:NH)\cdot NH\\CO\text{———}N\end{matrix}>C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $HO\cdot N:C<\begin{matrix}C(NH_2):N\\CO\text{——}N\end{matrix}>C\cdot S\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 89)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Methylmercapto-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin und Natriumnitrit vgl. JOHNS, BAUMANN, *J. biol. Chem.* **14**, 385. — Zersetzt sich bei ca. 255°. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. Löslich in Alkalilaugen mit roter, in Säuren mit blauer Farbe.

1-Methyl-2-methylmercapto-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydropyrimidin $C_6H_8O_2N_4S = HO\cdot N:C<\begin{matrix}C(:NH)\text{—}N\\CO\cdot N(CH_3)\end{matrix}>C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-2-methylmercapto-6-oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin (S. 487) und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (JOHNS, HENDRIX, *J. biol. Chem.* **20**, 158). — Tiefblaue Prismen (aus Wasser). F: 235°. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol. — Wird durch Ammoniumsulfid in Wasser zu 1-Methyl-2-methylmercapto-6-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin reduziert.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4N_2$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_4N_2$.

1. ***2.5-Dioxo-4-[2.5-dioxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[2.5-Dioxy-benzyl]-hydantoin*** $C_{10}H_{10}O_4N_2$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO. *B.* Beim Diazotieren von salzsaurem 5-[2-Oxy-5-amino-benzyl]-hydantoin mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung bei 5° und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsgemisches auf ca. 60° (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1861). — Wahrscheinlich unrein. Rotes Pulver. Beginnt bei ca. 170° sich zu zersetzen. Oxydiert sich allmählich. Unlöslich in Alkohol. Löslich in Salzsäure und Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. Zersetzt sich beim Behandeln mit Barytwasser oder beim Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure auf 160°.

2. ***2.5-Dioxo-4-[3.4-dioxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[3.4-Dioxy-benzyl]-hydantoin*** $C_{10}H_{10}O_4N_2$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO.

2.5-Dioxo-4-[4-oxy-3-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-hydantoin, 5-Vanillyl-hydantoin $C_{11}H_{12}O_4N_2$ = $(HO)(CH_3O)\cdot C_6H_3\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO. *B.* Beim Erwärmen von 5-Vanillal-hydantoin mit Zinn und gesättigter alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **35**, 1611). Aus 5-Vanillal-2-thio-hydantoin durch Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (J., B.). — Krystalle (aus Wasser). F: 194—195°. — Geht bei längerem Kochen mit Barytwasser in dl-4-Oxy-3-methoxy-phenylalanin über.

5-Oxo-2-thion-4-[3.4-dimethoxy-benzyl]-imidazolidin, 5-[3.4-Dimethoxy-benzyl]-2-thio-hydantoin, 5-Veratryl-2-thio-hydantoin $C_{12}H_{14}O_3N_2S$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CS. *B.* Beim Erwärmen von 5-[3.4-Dimethoxy-benzal]-2-thio-hydantoin mit 3%igem Natriumamalgam in sehr verd. Natronlauge auf 80° (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **35**, 1614). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 102—103° zu einer zähen, trüben Flüssigkeit, die bei 120—125° durchsichtig wird. — Gibt beim Kochen mit Chloressigsäure und nachfolgenden Behandeln des Reaktionsprodukts mit Barytwasser dl-3.4-Dimethoxy-phenylalanin.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4N_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_4N_2$.

1. ***2.5-Dioxo-4-[2.5-dioxy-benzal]-imidazolidin, 5-[2.5-Dioxy-benzal]-hydantoin*** $C_{10}H_8O_4N_2$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO. *B.* Beim Erhitzen von 5-[2.5-Dioxy-benzal]-2-thio-hydantoin mit wäßr. Chloressigsäure-Lösung auf 130—140° (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1860). — Zersetzt sich oberhalb 300°. Die alkal. Lösung ist sehr unbeständig.

5-Oxo-2-thion-4-[2.5-dioxy-benzal]-imidazolidin, 5-[2.5-Dioxy-benzal]-2-thio-hydantoin $C_{10}H_8O_3N_2S$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CS. *B.* Beim Erhitzen von 2-Thio-hydantoin mit Gentisinaldehyd in Eisessig in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat auf 130—140° (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1860). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). Zersetzt sich bei ca. 270°.

2. ***2.5-Dioxo-4-[3.4-dioxy-benzal]-imidazolidin, 5-[3.4-Dioxy-benzal]-hydantoin*** $C_{10}H_8O_4N_2$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO.

2.5-Dioxo-4-vanillal-imidazolidin, 5-Vanillal-hydantoin $C_{11}H_{10}O_4N_2$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO. *B.* Beim Erhitzen von Hydantoin mit Vanillin in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat auf 175—180° (JOHNSON, BENGIS,

Am. Soc. **35**, 1610). Aus 5-Vanillal-2-thio-hydantoin beim Erhitzen mit wäßr. Chloressigsäure-Lösung auf 130—135° (J., B.). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 265—266°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und gesättigter alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad 5-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-hydantoin.

1-Methyl-2.5-dioxo-4-[3.4-dimethoxy-benzal]-imidazolidin, 3-Methyl-5-[3.4-dimethoxy-benzal]-hydantoin $C_{13}H_{14}O_4N_2$ = $\begin{matrix}(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C\text{——}NH \\ OC\cdot N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Neben 1.3-Dimethyl-5-[3.4-dimethoxy-benzal]-hydantoin aus 5-Vanillal-hydantoin, Methyljodid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (Johnson, Bengis, *Am. Soc.* **35**, 1616). — Krystalle (aus Alkohol). F: 218°. Löslich in verd. Natronlauge.

1.3-Dimethyl-2.5-dioxo-4-[3.4-dimethoxy-benzal]-imidazolidin, 1.3-Dimethyl-5-[3.4-dimethoxy-benzal]-hydantoin $C_{14}H_{16}O_4N_2$ = $\begin{matrix}(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C\cdot N(CH_3) \\ OC\cdot N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Prismen (aus Alkohol). F: 122—124° (Johnson, Bengis, *Am. Soc.* **35**, 1616). — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellroter Farbe.

5-Oxo-2-thion-4-vanillal-imidazolidin, 5-Vanillal-2-thio-hydantoin $C_{11}H_{10}O_3N_2S$ = $\begin{matrix}(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:C\cdot NH \\ OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CS$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Thio-hydantoin mit Vanillin in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat auf 157—167° (Johnson, Bengis, *Am. Soc.* **35**, 1611). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 232—233°. Löslich in Natronlauge mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad 5-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-hydantoin. Bei der Einw. von 3%igem Natriumamalgam in verd. Natronlauge bei 80° erhält man N-Thiocarbaminyl-[dl-4-oxy-3-methoxy-phenylalanin]. Geht beim Erhitzen mit wäßr. Chloressigsäure-Lösung auf 130—135° in 5-Vanillal-hydantoin über.

5-Oxo-2-thion-4-[3.4-dimethoxy-benzal]-imidazolidin, 5-[3.4-Dimethoxy-benzal]-2-thio-hydantoin $C_{12}H_{12}O_3N_2S$ = $\begin{matrix}(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C\cdot NH \\ OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CS$ *B.* Beim Erhitzen von 2-Thio-hydantoin mit 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd in Eisessig in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat auf 165—170° (Johnson, Bengis, *Am. Soc.* **35**, 1614). — Prismen (aus Alkohol). F: 229—230°. — Wird von 3%igem Natriumamalgam in verd. Natronlauge bei 80° zu 5-[3.4-Dimethoxy-benzyl]-2-thio-hydantoin reduziert.

2. 5-Oxo-3-methyl-4-[3.4.5-trioxy-benzal]-Δ^2-pyrazolin, 3-Methyl-4-[3.4.5-trioxy-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{11}H_{10}O_4N_2$ =

$$\begin{matrix}(HO)_3C_6H_2\cdot CH:C\text{——}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N\end{matrix}$$

1-Phenyl-3-methyl-4-[4-oxy-3.5-dimethoxy-benzal]-pyrazolon-(5) $C_{19}H_{18}O_4N_2$ = $\begin{matrix}(HO)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CH:C\text{————}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Syringaaldehyd in 80%iger Essigsäure (Mauthner, *A.* **395**, 280). — Rote Blättchen (aus Benzol). F: 208—209°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Petroläther.

3. 2.4.6-Trioxo-5-äthyl-5-[4-oxy-phenyl]-hexahydropyrimidin, 5-Äthyl-5-[4-oxy-phenyl]-barbitursäure $C_{12}H_{12}O_4N_2$ = $\begin{matrix}C_2H_5 \\ HO\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CO\cdot NH \\ CO\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$.

2.4.6-Trioxo-5-äthyl-5-[4-methoxy-phenyl]-hexahydropyrimidin, 5-Äthyl-5-[4-methoxy-phenyl]-barbitursäure $C_{13}H_{14}O_4N_2$ = $\begin{matrix}C_2H_5 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CO\cdot NH \\ CO\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Durch Kondensation von nicht näher beschriebenem Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-malonsäure-diäthylester mit Harnstoff in Natriumäthylat-Lösung (Bayer & Co., D.R.P. 247952; *C.* **1912** II, 212; *Frdl.* **11**, 926). — F: 202°.

4. 2.4.6-Trioxo-5-[β-oxy-äthyl]-5-benzyl-hexahydropyrimidin, 5-[β-Oxy-äthyl]-5-benzyl-barbitursäure $C_{13}H_{14}O_4N_2$ =

$$\begin{matrix}HO\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CO\cdot NH \\ CO\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO.$$

2.4.6-Trioxo-5-[β-phenoxy-äthyl]-5-benzyl-hexahydropyrimidin, 5-[β-Phenoxy-äthyl]-5-benzyl-barbitursäure $C_{19}H_{18}O_4N_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\\ C_6H_5\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Kochen von [β-Phenoxy-äthyl]-benzyl-malonsäure-diäthylester mit Guanidinnitrat in Natriumäthylat-Lösung und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 40%iger Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 295492; *C.* 1917 I, 149; *Frdl.* 13, 798). — F: 235°.

5. **2.4.6-Trioxo-5-[β-oxy-propyl]-5-benzyl-hexahydropyrimidin, 5-[β-Oxy-propyl]-5-benzyl-barbitursäure** $C_{14}H_{16}O_4N_2 = \begin{matrix}CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\\ C_6H_5\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}>CO$.

2.4.6-Trioxo-5-[β-mercapto-propyl]-5-benzyl-hexahydropyrimidin, 5-[β-Mercapto-propyl]-5-benzyl-barbitursäure $C_{14}H_{16}O_3N_2S = \begin{matrix}CH_3\cdot CH(SH)\cdot CH_2\\ C_6H_5\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Eindampfen der Verbindung $\begin{matrix}H_2C\text{—}CH(CH_3)\text{—}S\text{—}C\cdot NH_2\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot N\end{matrix}$ (Syst. No. 4330) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (JOHNSON, HILL, *Am.* 45, 363). — Prismen (aus Eisessig). F: 236°. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit 50%iger Kalilauge im Rohr auf 130° [β-Mercapto-propyl]-benzyl-malonsäure.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4N_2$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_4N_2$.

1. ***2.4.6-Trioxo-5-salicylal-hexahydropyrimidin, 5-Salicylal-barbitursäure*** $C_{11}H_8O_4N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}>CO$.

4.6-Dioxo-2-thion-5-salicylal-hexahydropyrimidin, 5-Salicylal-2-thio-barbitursäure $C_{11}H_8O_3N_2S = HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}>CS$. *B.* Durch Kondensation von Salicylaldehyd mit 2-Thio-barbitursäure in 12%iger Salzsäure (DOX, PLAISANCE, *Am. Soc.* 38, 2165). — Zinnoberrote Substanz. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Löslich in Alkalilaugen und verd. Ammoniak mit weinroter, rasch verschwindender Farbe.

2. ***2.4.6-Trioxo-5-[4-oxy-benzal]-hexahydropyrimidin, 5-[4-Oxy-benzal]-barbitursäure*** $C_{11}H_8O_4N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}>CO$.

4.6-Dioxo-2-thion-5-anisal-hexahydropyrimidin, 5-Anisal-2-thio-barbitursäure $C_{12}H_{10}O_3N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}>CS$. *B.* Durch Kondensation von Anisaldehyd mit 2-Thio-barbitursäure in 12%iger Salzsäure (DOX, PLAISANCE, *Am. Soc.* 38, 2165). — Tiefgelber Niederschlag. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Alkalilaugen.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4N_2$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_4N_2$.

1. ***2.2'-Dioxy-3.3'-dioxo-diindolinyl-(2.2'), 2.2'-Dioxy-2.2'-dihydro-indigo*** $C_{16}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}>C(OH)\cdot(HO)C<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}>C_6H_4$.

2.2'-Diphenoxy-3.3'-dioxo-diindolinyl-(2.2'), 2.2'-Diphenoxy-2.2'-dihydro-indigo, „Dehydroindigodiphenolat" $C_{28}H_{20}O_4N_2 = \left[C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}>C(O\cdot C_6H_5)\text{—}\right]_2$. *B.* Aus Dehydroindigo (S. 389) und Phenol in Chloroform und Pyridin unter starker Kühlung, neben einer Verbindung $C_{22}H_{14}O_3N_2$ (S. 389) (KALB, *B.* 45, 2148). — Gelbe Nadeln (aus trocknem Aceton). Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform und Aceton. — Zersetzt sich beim Kochen

mit Pyridin in Phenol und Dehydroindigo. Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge unter Indigoausscheidung eine farblose Lösung. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erhält man Phenol und Isatin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit grüngelber, beim Erhitzen mit blauer Farbe.

2.2′-Diformyloxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′), 2.2′-Diformyloxy-2.2′-dihydro-indigo, „Dehydroindigodiformiat" $C_{18}H_{12}O_6N_2 = \left[C_6H_4<\substack{CO\\NH}>C(O\cdot CHO)-\right]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dehydroindigo mit wasserfreier Ameisensäure in Chloroform (Kalb, *B.* **45**, 2147). — Gelbgrüne Nadeln. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Indigo (K., *B.* **45**, 2139). Beim Kochen mit Toluol entsteht langsam Dehydroindigo.

2.2′-Diacetoxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′), 2.2′-Diacetoxy-2.2′-dihydro-indigo, „Dehydroindigodiacetat" $C_{20}H_{16}O_6N_2 = \left[C_6H_4<\substack{CO\\NH}>C(O\cdot CO\cdot CH_3)-\right]_2$ *(S. 94).* Gibt beim Erwärmen mit Brom in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat 5.5′-Dibrom-dehydroindigodiacetat (BASF, D.R.P. 237262; *C.* **1911** II, 579; *Frdl.* **10**, 366). Beim Behandeln mit höchst konzentrierter Salpetersäure in Essigsäureanhydrid entsteht 5.5′-Dinitro-dehydroindigodiacetat (BASF, D.R.P. 242149; *C.* **1912** I, 305; *Frdl.* **10**, 398). Beim Schütteln mit Salzsäure erhält man Isatyd sowie wenig Indigo und Isatin (Kalb, *B.* **44**, 1461). Liefert bei der Einw. von verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur ca. 50% Indigo, ca. 30% Diisatinsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 609) und 16—19% Anthranilsäure und Isatin (K.).

x.x.x-Trichlor-2.2′-diacetoxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′), x.x.x-Trichlor-2.2′-diacetoxy-2.2′-dihydro-indigo, „x.x.x-Trichlor-dehydroindigodiacetat" $C_{20}H_{13}O_6N_2Cl_3 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{16}H_7O_2N_2Cl_3$. *B.* Aus Dehydroindigodiacetat und Chlor in Eisessig unter Kühlung (BASF, D.R.P. 239314; *C.* **1911** II, 1395; *Frdl.* **10**, 367). — Gelbe Krystalle. Spaltet beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab.

5.7.5′.7′-Tetrachlor-2.2′-diacetoxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′), 5.7.5′.7′-Tetrachlor-2.2′-diacetoxy-2.2′-dihydro-indigo, „5.7.5′.7′-Tetrachlor-dehydroindigo-diacetat" $C_{20}H_{12}O_6N_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dehydroindigo (S. 389) und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat unter Kühlung (BASF, D.R.P. 237262; *C.* **1911** II, 579; *Frdl.* **10**, 364). Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Indigo in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat und nachfolgenden Aufbewahren des Reaktionsgemisches (BASF). — Gelbe Krystalle. Gibt beim Erwärmen mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung 5.7.5′.7′-Tetrachlor-indigo.

Cl·C₆H₂(Cl)<CO, NH>C(O·CO·CH₃)—(CH₃·CO·O)C<CO, NH>C₆H₂(Cl)·Cl

5.5′-Dibrom-2.2′-diacetoxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′), 5.5′-Dibrom-2.2′-diacetoxy-2.2′-dihydro-indigo, „5.5′-Dibrom-dehydroindigodiacetat" $C_{20}H_{14}O_6N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 94).* *B.* Aus Indigo und Brom in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (BASF, D.R.P. 237262; *C.* **1911** II, 579; *Frdl.* **10**, 365). Durch Einw. von Brom auf Dehydroindigodiacetat in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat erst bei 40—50°, dann bei 60—70° (BASF, D.R.P. 237262). — Spaltet beim Erhitzen Essigsäure ab (BASF, D.R.P. 237262). Beim Erhitzen in Trichlorbenzol erhält man 5.5′-Dibrom-dehydroindigo (BASF, D.R.P. 237262). Bei der Reduktion entsteht 5.5′-Dibrom-indigo (BASF, D.R.P. 237262). Liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure in Essigsäureanhydrid bei 30—40° ein gelbes Nitroderivat (BASF, D.R.P. 242149; *C.* **1912** I, 305; *Frdl.* **10**, 398).

Br·C₆H₃<CO, NH>C(O·CO·CH₃)—(CH₃·CO·O)C<CO, NH>C₆H₃·Br

5.5′-Dibrom-2.2′-dibenzoyloxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′), 5.5′-Dibrom-2.2′-dibenzoyloxy-2.2′-dihydro-indigo, „5.5′-Dibrom-dehydroindigodibenzoat" $C_{30}H_{18}O_6N_2Br_2 = \left[C_6H_3Br<\substack{CO\\NH}>C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)-\right]_2$. *B.* Bei Zusatz von Brom zu einer Mischung von Indigo, Benzoesäure und Natriumbenzoat in Tetrachlorkohlenstoff (BASF, D.R.P. 237262; *C.* **1911** II, 579; *Frdl.* **10**, 366). — Grünliches Pulver. Wurde nicht ganz rein erhalten.

5.7.5′.7′-Tetrabrom-2.2′-diformyloxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′), 5.7.5′.7′-Tetrabrom-2.2′-diformyloxy-2.2′-dihydro-indigo, „5.7.5′.7′-Tetrabrom-dehydroindigo-diformiat" $C_{18}H_8O_6N_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5.7.5′.7′-Tetrabrom-dehydroindigo mit Ameisensäure in Benzol (Kalb, *B.* **45**,

Br·C₆H₂(Br)<CO, NH>C(O·CHO)—(CHO·O)C<CO, NH>C₆H₂(Br)·Br

2147). — Gelbgrüne Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform. Beständig gegen siedendes Wasser. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Toluol.

5.7.5′.7′-Tetrabrom-2.2′-diacetoxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′), 5.7.5′.7′-Tetrabrom-2.2′-diacetoxy-2.2′-dihydro-indigo, „5.7.5′.7′.-Tetrabrom-dehydroindigodiacetat" $C_{20}H_{12}O_6N_2Br_4 = \left[C_6H_2Br_2{<}{}^{CO}_{NH}{>}C(O\cdot CO\cdot CH_3)-\right]_2$. *B.* Aus Indigo und Brom in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (BASF, D.R.P. 237262; *C.* 1911 II, 579; *Frdl.* 10, 365). Aus 5.7.5′.7′-Tetrabrom-indigo, Kaliumpermanganat und Eisessig auf dem Wasserbad (KALB, *B.* 45, 2146). — Gelbe Prismen oder Blättchen (aus Chloroform). Leicht löslich in Chloroform und warmem Nitrobenzol, ziemlich schwer in heißem Benzol (K.). — Beständig gegen siedendes Wasser; zersetzt sich rasch in siedendem Nitrobenzol, langsam in siedendem Toluol (K.). Gibt beim Behandeln mit Reduktionsmitteln 5.7.5′.7′-Tetrabrom-indigo (BASF). Beim Erwärmen mit Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin auf dem Wasserbad entsteht 5.7.5′.7′-Tetrabrom-dehydroindigo (K.).

5.7.5′.7′-Tetrabrom-2.2′-dibenzoyloxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′), 5.7.5′.7′-Tetrabrom-2.2′-dibenzoyloxy-2.2′-dihydro-indigo, „5.7.5′.7′-Tetrabrom-dehydroindigodibenzoat" $C_{30}H_{16}O_6N_2Br_4 = \left[C_6H_2Br_2{<}{}^{CO}_{NH}{>}C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)-\right]_2$. *B.* Aus 5.7.5′.7′-Tetrabrom-dehydroindigo beim Erwärmen mit Benzoesäure und Benzol auf dem Wasserbad (KALB, *B.* 45, 2147). — Grünlichgelbe Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Chloroform, schwer in Benzol. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Benzol.

5.5′-Dinitro-2.2′-diacetoxy-3.3′-dioxo-diindolinyl-(2.2′), 5.5′-Dinitro-2.2′-diacetoxy-2.2′-dihydro-indigo, „5.5′-Dinitro-dehydroindigodiacetat" $C_{20}H_{14}O_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Dehydroindigo, Dehydroindigodiacetat oder Indigo mit höchst konzentrierter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid (BASF, D.R.P. 242149; *C.* 1912 I, 305; *Frdl.* 10, 398). — Gelbes Pulver. Spaltet in heißem Trichlorbenzol Essigsäure ab. Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 5.5′-Dinitro-indigo. Liefert beim Erwärmen mit sodaalkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung die Leukoverbindung des 5.5′-Diamino-indigos.

$O_2N\cdot C_6H_3{<}{}^{CO}_{NH}{>}C(O\cdot CO\cdot CH_3)-(CH_3\cdot CO\cdot O)C{<}{}^{CO}_{NH}{>}C_6H_3\cdot NO_2$

2. ***3.3′-Dioxy-2.2′-dioxo-diindolinyl-(3.3′), 3.3′-Dioxy-3.3′-dihydro-isoindigo, Isatyd*** $C_{16}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 94*). *B.* Beim Behandeln von Dehydroindigodiacetat mit Salzsäure, neben wenig Indigo und Isatin (KALB, *B.* 44, 1461). — Nadeln (aus Pyridin, Äther und Petroläther). F: ca. 220° (KALB). — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid O.O′.N.N′-Tetraacetyl-isatyd (KOHN, OSTERSETZER, *M.* 37, 29).

$C_6H_4{<}{}^{C(OH)}_{NH\,-\,CO}{>}\;\;-\;\;{<}{}^{(HO)C}_{OC\,-\,NH}{>}C_6H_4$

1.1′-Dimethyl-3.3′-diacetoxy-2.2′-dioxo-diindolinyl-(3.3′), O.O′-Diacetyl-N.N′-dimethyl-isatyd $C_{22}H_{20}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von N-Methyl-isatin mit Zinkstaub in Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig (KOHN, OSTERSETZER, *M.* 34, 791). — Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich von ca. 200° an. F: 218—220°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

$C_6H_4{<}{}^{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}_{N(CH_3)\,-\,CO}{>}\;\;-\;\;{<}{}^{(CH_3\cdot CO\cdot O)C}_{OC\,-\,N(CH_3)}{>}C_6H_4$

1.1′-Diacetyl-3.3′-diacetoxy-2.2′-dioxo-diindolinyl-(3.3′), O.O′.N.N′-Tetraacetyl-isatyd $C_{24}H_{20}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Kochen von Isatin mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (KOHN, KLEIN, *M.* 33, 933). Beim Kochen von Isatyd mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (Ko., OSTERSETZER, *M.* 37, 29). — Säulen und Tafeln (aus Alkohol). F: 223° (unkorr.) (Ko., KL.). Leicht löslich in warmem Benzol, Toluol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Alkohol (Ko., KL.).

$C_6H_4{<}{}^{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}_{N(CO\cdot CH_3)\,-\,CO}{>}\;\;-\;\;{<}{}^{(CH_3\cdot CO\cdot O)C}_{OC\,-\,N(CO\cdot CH_3)}{>}C_6H_4$

1.1′-Diacetyl-5.5′-dibrom-3.3′-diacetoxy-2.2′-dioxo-diindolinyl-(3.3′), Tetraacetyldibromisatyd $C_{24}H_{18}O_8N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-isatin mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (KOHN, KLEIN, *M.* 33, 935). — Prismen (aus Alkohol). Wird von ca. 225° an braun und schmilzt bei 238—242° (unkorr.).

$Br\cdot C_6H_3{<}{}^{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}_{N(CO\cdot CH_3)\,-\,CO}{>}\;\;-\;\;{<}{}^{(CH_3\cdot CO\cdot O)C}_{OC\,-\,N(CO\cdot CH_3)}{>}C_6H_3\cdot Br$

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4N_2$.

1. 5-Oxy-anthradichinon-(1.2; 9.10)-diazid-(1) $C_{14}H_6O_4N_2$, Formel I.

4.6.8-Tribrom-5-oxy-anthradichinon-(1.2; 9.10)-diazid-(1) $C_{14}H_3O_4N_2Br_3$, Formel II, s. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 368.

2. 2.3′-Dioxy-[anthrachinono-1′.2′:4.5-imidazol], 2.7 (bezw. 2.4)-Dioxy-4.5 (bezw. 6.7)-phthalyl-benzimidazol $C_{15}H_8O_4N_2$, Formel III bezw. IV.

1-p-Tolyl-4-oxy-2-äthoxy-6.7-phthalyl-benzimidazol $C_{24}H_{18}O_4N_2$, Formel V. *B.* Aus [1.3-Dinitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 238981; *C.* **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 757). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Löst sich in organischen Mitteln und in konz. Schwefelsäure mit gelber, in alkoh. Alkalilaugen mit orangeroter Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure, die Wolle in saurem Bade gelb färbt.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_4N_2$.

1. ***Bis-[4-oxy-indol-(2)]-indigo, 4.4′-Dioxy-indigo*** $C_{16}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

4.4′-Dimethoxy-indigo $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\frac{CO}{NH}>C:C<\frac{CO}{NH}>C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-phenylglycin-carbonsäure-(2)-amid beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 170—190° oder Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat und Oxydieren des Reaktionsprodukts mit Luft in alkal. Lösung (FRIEDLAENDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 43). — Kupferglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). In der Wärme ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht in hochsiedenden Mitteln. Die Lösung in kaltem Eisessig ist blaugrün, die Lösung in konz. Schwefelsäure zunächst bräunlicholiv, dann blau. Absorptionsspektrum in Tetrachloräthan: F., B., D., *A.* **388**, 28. Färbt die Faser aus gelber Küpe grünlichblau.

2. ***Bis-[5-oxy-indol-(2)]-indigo, 5.5′-Dioxy-indigo*** $C_{16}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 5.5′-Di-p-toluolsulfonyloxy-indigo mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung, erhitzt die entstandene Küpe unter Luftabschluß mit überschüssiger Alkalilauge und Alkohol auf 100° und säuert mit Eisessig an (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3049). — Nadeln (aus Pyridin). Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Pyridin. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure zeigt einen grünstichigen Farbton. Löst sich in kalter verdünnter Natronlauge ohne Zersetzung mit gelbgrüner Farbe; beim Stehenlassen der Lösung an der Luft, schneller beim Erwärmen schlägt die Farbe zunächst in Rot, dann in Blau um.

5′.5′-Dimethoxy-indigo $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\frac{CO}{NH}>C:C<\frac{CO}{NH}>C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 96)*. *B.* Aus 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd und Aceton in Gegenwart von wenig Natronlauge (FRIEDLAENDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 44). — Kupferglänzende Nadeln (aus Eisessig). Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Tetrachloräthan mit grünstichig blauer Farbe. Absorptionsspektrum in Tetrachloräthan: F., B., D., *A.* **388**, 28.

5.5′-Bis-diphenylaminoformyloxy-indigo $C_{42}H_{28}O_6N_4 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\frac{CO}{NH}>C:C<\frac{CO}{NH}>C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Diphenylcarbamidsäureester des 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyds (Bd. XI/XII, S. 254) und Aceton in

Gegenwart verd. Natronlauge (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* 47, 3048). — Nadeln (aus Nitrobenzol). — Färbt aus gelber Küpe grünstichig blau.

5.5'-Di-p-toluolsulfonyloxy-indigo $C_{30}H_{22}O_8N_2S_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_3\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-3-p-toluolsulfonyloxy-benzaldehyd und Aceton in Gegenwart verd. Natronlauge (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* 47, 3048). — Kupferglänzende Blättchen (aus Nitrobenzol). Löslich in siedendem Nitrobenzol, sonst fast unlöslich. — Färbt aus gelber Küpe grünstichig blau.

3. ***Bis-[6-oxy-indol-(2)]-indigo, 6.6'-Dioxy-indigo*** $C_{16}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

6.6'-Dimethoxy-indigo $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Methoxy-phenylglycin-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat und nachfolgenden Verseifen und Oxydieren (FRIEDLAENDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 48). — Kupferglänzende Nadeln (aus Eisessig). Löst sich in Eisessig mit blauvioletter, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. Absorptionsspektrum in Tetrachloräthan: FR., B., D., *A.* 388, 28.

6.6'-Bis-äthylmercapto-indigo $C_{20}H_{18}O_2N_2S_2$ = $C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_3\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Äthylmercapto-phenylglycin-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid und nachfolgenden Oxydieren mit Luft in alkal. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 231334; *C.* 1911 I, 769; *Frdl.* 10, 400). — Grünschwarzes Pulver. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig blauer, in Eisessig mit grüner, in Alkohol und Nitrobenzol mit roter Farbe und grünem Dichroismus. — Färbt Baumwolle und Wolle aus der Küpe grün bis schwarz.

4. ***Bis-[7-oxy-indol-(2)]-indigo, 7.7'-Dioxy-indigo*** $C_{16}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Aceton auf 2-Nitro-3-oxy-benzaldehyd in Barytwasser (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* 47, 3050). — Nadeln (aus Pyridin oder Chinolin). Leicht löslich in Pyridin und Chinolin, schwer in Nitrobenzol, sonst unlöslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure oder kalter verdünnter Natronlauge ist grünlichblau. Beim Erwärmen mit konz. Natronlauge tritt Zersetzung ein. — Gibt eine gelbe Küpe.

7.7'-Dimethoxy-indigo $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 96). B.* Aus 7.7'-Dioxy-indigo und Dimethylsulfat in heißer Soda-Lösung (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* 47, 3050). — Kupferglänzende Nadeln (aus Solventnaphtha). Die Lösung in kaltem Eisessig oder in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist blau (F., BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 28). Absorptionsspektrum in Tetrachloräthan: F., B., D.

7.7'-Di-p-toluolsulfonyloxy-indigo $C_{30}H_{22}O_8N_2S_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_3\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-3-p-toluolsulfonyloxy-benzaldehyd und Aceton in Gegenwart verd. Natronlauge (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* 47, 3050). — Ähnelt dem 5.5'-Di-p-toluolsulfonyloxy-indigo.

4.4'-Dichlor-7.7'-dioxy-indigo $C_{16}H_8O_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Aceton auf 6-Chlor-2-nitro-3-oxy-benzaldehyd in Barytwasser (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* 47, 3051). — Stahlblaue Nadeln (aus Chinolin). Leicht löslich in Chinolin, schwer in Pyridin, sonst fast unlöslich. Die Lösung in Soda-Lösung ist grünblau. — Gibt eine gelbgrüne Küpe.

4.4'-Dichlor-7.7'-dimethoxy-indigo $C_{18}H_{12}O_4N_2Cl_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_2Cl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2-nitro-3-methoxy-benzaldehyd bei Behandlung mit Aceton und Natronlauge (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* 47, 3051). — Schwer löslich in Nitrobenzol und Pyridin, sonst unlöslich.

4.4'-Dichlor-7.7'-di-p-toluolsulfonyloxy-indigo $C_{30}H_{20}O_8N_2Cl_2S_2$ = $\left[CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_2Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C=\right]_2$. *B.* Aus 6-Chlor-2-nitro-3-p-toluolsulfonyloxy-benzaldehyd und Aceton in Gegenwart verd. Natronlauge (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* 47, 3051). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in Benzol und Eisessig. Die Lösung in siedendem Nitrobenzol ist blauviolett.

4.6.4'.6'-Tetrachlor-7.7'-dioxy-indigo $C_{16}H_6O_4N_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehenlassen von 4.6-Dichlor-2-nitro-3-oxy-benzaldehyd mit Aceton und Barytwasser (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3051). — Nadeln (aus Pyridin oder Chinolin). Löslich in Chinolin, ziemlich leicht löslich in heißem Pyridin, sonst unlöslich. Die Lösung in heißem Pyridin ist grünlichblau. — Gibt eine hellgelbe Küpe.

4.6.4'.6' - Tetrachlor - 7.7' - dimethoxy - indigo $C_{18}H_{10}O_4N_2Cl_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6HCl_2<{CO \atop NH}>C:C<{CO \atop NH}>C_6HCl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-nitro-3-methoxy-benzaldehyd und Aceton bei Gegenwart von Natronlauge (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3052). — Purpurrot durchscheinende Nadeln (aus Nitrobenzol). Leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich schwer löslich in heißem Xylol; die Lösung in heißem Xylol ist rotviolett.

4.6.4'.6' - Tetrachlor - 7.7' - di - p - toluolsulfonyloxy - indigo $C_{30}H_{18}O_8N_2Cl_4S_2$ = $[CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6HCl_2<{CO \atop NH}>C=]_2$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-nitro-3-p-toluolsulfonyloxy-benzaldehyd und Aceton in Gegenwart verd. Natronlauge (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3052). — Messinggelb glänzende Krystalle. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgrün; fällt aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser in dunkelblauen Flocken aus.

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4N_2$.

9.4'-Dioxy-1.4-dioxo-1.4.9.10.1'.4'-hexahydro-[chinolino-2'.3':2.3-acridin], 4'.4''-Dioxy-3.6-dioxo-3.6.1'.4'.1''.4''-hexahydro-[dichinolino-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-benzol] $C_{20}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von lin.-Chinacridonchinon (s. u.) mit überschüssiger alkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung (SCHARWIN, Ж. **47**, 1265; *C.* **1916** II, 17). — Blauviolette Krystalle. Schwer löslich in siedendem Anilin, Pyridin, Chinolin und Naphthalin. — Oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft oder in Nitrobenzol-Lösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau; wird in dieser Lösung allmählich wieder in lin.-Chinacridonchinon zurückverwandelt.

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_4N_2$.

9.10-Dioxy-4.8-dioxo-1.4.5.8-tetrahydro-2.3;6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolin, 3.4-Dioxy-9.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[chinolino-2'.3':1.2-acridin], 5.6-Dioxy-4'.4''-dioxo-1'.4'.1''.4''-tetrahydro-[dichinolino-2'.3':1.2;2''.3'':3.4-benzol] („4.5-Dioxy-β-chinacridon") $C_{20}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von schwefliger Säure auf 4.5-Diketo-β-chinacridon (S. 524) (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 463, 469, 480, 481). Neben anderen Produkten beim Kochen von 4.5-Diketo-β-chinacridon mit o-Phenylendiamin in Eisessig (B., N., *B.* **52**, 462, 469, 481). — Bräunlichgelbe Krystalle. Sintert bei 405°, zersetzt sich gegen 425°. Löslich in Eisessig und Nitrobenzol. Löslich in alkoh. Kalilauge.

l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_4N_2$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{10}O_4N_2$.

1. ***9.4'-Dioxy-1.4-dioxo-1.4-dihydro-[chinolino-2'.3':2.3-acridin], 4'.4''-Dioxy-3.6-dioxo-3.6-dihydro-[dichinolino-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-benzol]*** bezw. ***1.4.9.4'-Tetraoxo-1.4.9.10.1'.4'-hexahydro-[chinolino-2'.3':2.3-acridin], 3.6.4'.4''-Tetraoxo-3.6.1'.4'.1''.4''-hexahydro-[dichinolino-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-benzol]*** („lin.-Chinacridonchinon", „Chinondiacridon") $C_{20}H_{10}O_4N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-chinon beim Erhitzen

I.

II.

mit konz. Schwefelsäure auf ca. 150° (LEŚNIAŃSKI, *B.* 51, 701; vgl. SUCHANEK, *J. pr.* [2] 90, 486), auf 200° (SCHARWIN, Ж. 47, 1261; *C.* 1916 II, 16). — Orange Nadeln (durch Sublimation im Vakuum) (SCH.). Verkohlt oberhalb 530°, ohne zu schmelzen (L.). Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, außer in siedendem Paraffin; die Lösung in Paraffin ist purpurrot (SCH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (SCH.). Löslich in chlorwasserstoffhaltigem, unlöslich in reinem Phosphoroxychlorid (SCH.). — Bei der Reduktion mit überschüssiger alkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung erhält man 9.4′-Dioxy-1.4-dioxo-1.4.9.10.1′.4′-hexahydro-[chinolino-2′.3′:2.3-acridin] (S. 523) (SCH.; vgl. L.). Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoff-Strom unter vermindertem Druck 9.10-Dihydro-[chinolino-2′.3′:2.3-acridin] (S. 88) (L.). Wird beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (50% SO_3-Gehalt) in eine Sulfonsäure übergeführt (SCH.). Bleibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 180° unverändert (L.). — Färbt Wolle und Seide in saurem Bade gelb; die Farbe ist wasch- und lichtecht, wird aber am Licht in einer Wasserstoff-Atmosphäre allmählich graublau (SCH.). — $KC_{20}H_9O_4N_2 + H_2O$. Rote Nadeln. Wird durch Spuren von Wasser oder Alkohol hydrolytisch gespalten (L.). — $K_2C_{20}H_8O_4N_2 + H_2O$. Amorphes, braungelbes Pulver. Wird durch Spuren von Wasser oder Alkohol hydrolytisch gespalten (L.). — $C_{20}H_{10}O_4N_2 + H_2SO_4$. Gelbe, metallisch glänzende Krystalle. Wird schon an feuchter Luft hydrolytisch gespalten (SCH.). — $C_{20}H_{10}O_4N_2 + 3H_2SO_4$. Olivgelbe Blättchen (L.). — $C_{20}H_{10}O_4N_2 + 4HNO_3$. Goldgelbe Nadeln. Verliert beim Aufbewahren an der Luft rasch Salpetersäure unter Rotfärbung (L.).

Dibromderivat $C_{20}H_8O_4N_2Br_2$. *B.* Beim Erhitzen von lin.-Chinacridonchinon mit überschüssigem Brom und Wasser im Rohr auf 180° (SCHARWIN, Ж. 47, 1263; *C.* 1916 II, 17). — Rotes Pulver.

Dinitroderivat von Scharwin $C_{20}H_8O_8N_4 = N_2C_{20}H_8O_4(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von lin.-Chinacridonchinon mit einem Gemisch gleicher Teile konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SCHARWIN, Ж. 47, 1263; *C.* 1916 II, 17). — Rot.

Dinitroderivat von Leśniański $C_{20}H_8O_8N_4 = N_2C_{20}H_8O_4(NO_2)_2$. *B.* Bei schwachem Erhitzen von lin.-Chinacridonchinon mit rauchender Salpetersäure (LEŚNIAŃSKI, *B.* 51, 705). — Hellgelbes Pulver. Unschmelzbar. Unlöslich. — Liefert bei der Reduktion mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung einen grünblauen Niederschlag; aus der überstehenden Flüssigkeit scheidet sich beim Stehenlassen an der Luft ein violetter Niederschlag ab. — $KC_{20}H_7O_8N_4 + 2H_2O$. Dunkelrotes Pulver.

2. ***4.8-Dioxy-9.10-dioxo-9.10-dihydro-2.3; 6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolin, 4.8-Dioxy-2.3; 6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolinchinon-(9.10), 9.4′-Dioxy-3.4-dioxo-3.4-dihydro-[chinolino-2′.3′:1.2-acridin]*** bezw. ***4.8.9.10-Tetraoxo-1.4.5.8.9.10-hexahydro-2.3; 6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolin, 3.4.9.4′-Tetraoxo-3.4.9.10.1′.4′-hexahydro-[chinolino-2′.3′:1.2-acridin]*** („4.5-Diketo-β-chinacridon") $C_{20}H_{10}O_4N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 9-Oxy-2.3; 6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolinchinon-(4.8) (Oxychinacridon) beim Erhitzen mit Kaliumdichromat und Eisessig oder mit 6%iger Salpetersäure (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 52, 466). — Rotes Krystallpulver. F: 374° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Chinolin und Nitrobenzol, sonst unlöslich. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure, schwerer in konz. Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. Wird durch Alkalilaugen in schwarze Alkalisalze übergeführt, die schon beim Behandeln mit Wasser in der Kälte hydrolytisch gespalten werden. Liefert beim Kochen mit 2,5%iger Kalilauge 5.4′.4″-Trioxy-[dichinolino-2′.3′:1.2; 2″.3″:3.4-cyclopentadien-(1.3)]-carbonsäure-(5) (S. 565). Beim Kochen mit 10%iger Kalilauge entsteht 5.4′.4″-Trioxy-[dichinolino-2′.3′:1.2; 2″.3″:3.4-cyclopentadien-(1.3)] (S. 181). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4.4′-Dioxy-dichinolyl-(2.3′)-dicarbonsäure-(3.2′) (S. 566). Bei der Reduktion mit schwefliger Säure entsteht 9.10-Dioxy-2.3; 6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolinchinon-(4.8) (4.5-Dioxy-β-chinacridon, S. 523). Dieselbe Verbindung findet sich unter den Produkten der Einw. von o-Phenylendiamin auf Diketochinacridon in Eisessig.

Verbindung $C_{26}H_{15}O_3N_3$ vom Schmelzpunkt 230°. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Diketo-β-chinacridon (s. o.) mit 5 Tln. Anilin im Rohr auf 210° sowie neben geringen Mengen des Isomeren vom Schmelzpunkt 320° (s. u.) beim Kochen von 4.5-Diketo-β-chinacridon mit 4 Tln. Anilin; man fällt das Reaktionsprodukt aus eisessigsaurer Lösung mit Wasser (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 52, 470). — Schwarze Krystalle mit $3H_2O$ (aus Essigester). Wird bei 115° krystallwasserfrei. Erweicht bei 210° und schmilzt bei 230°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und aromatischen Kohlenwasser-

stoffen, leicht löslich in Eisessig. Die Lösungen sind grün. Unlöslich in Alkalilaugen und verd. Säuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

Verbindung $C_{26}H_{15}O_3N_3$ vom Schmelzpunkt 320°. *B.* s. o. bei dem Isomeren vom Schmelzpunkt 230°. — Schwarze Krystalle mit $3H_2O$ (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 470). — Wird bei 115° krystallwasserfrei. Erweicht bei 300° und schmilzt bei ca. 320°. Unlöslich in Essigester.

Nitroderivat $C_{20}H_9O_6N_3 = N_2C_{20}H_9O_4(NO_2)$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4.5-Diketo-β-chinacridon mit Salpetersäure (D: 1,12) (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 472). Bei der Oxydation des Mononitroderivats des Oxychinacridons mit Natriumdichromat und Eisessig (B., N.). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 340° (Zers.). Schwer löslich in Nitrobenzol, sonst unlöslich. Fast unlöslich in siedenden Alkalilaugen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Dinitroderivat $C_{20}H_8O_8N_4 = N_2C_{20}H_8O_4(NO_2)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4.5-Diketo-β-chinacridon mit Salpetersäure (D: 1,2) (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 472). — Orangefarbene Blätter mit 1 H_2O. Wird bei 105° wasserfrei. Schmilzt bei etwa 200° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Nitrobenzol, sonst schwer löslich. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen; die Lösungen sind ziegelrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb bis orangerot.

3. ***3.7 - Dioxy - [dipyridino - 3'.2' : 1.2 ; 3''.2'' : 5.6-anthrachinon] (?), 8'.8'' - Dioxy - 3.6 - dioxo - 3.6 - dihydro - [dichinolino - 5'.6' : 1.2; 5''.6'' : 4.5 - benzol] (?)*** $C_{20}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(6) mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd auf 240° (NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **49**, 23). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 386° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Äther, etwas leichter löslich in Eisessig und Chinolin, sonst sehr schwer löslich. 1 l Eisessig löst in der Siedehitze 0,55 g. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. Schwer löslich in verd. Säuren, in Ammoniak und Alkalilaugen. Färbt aus der rotvioletten Küpe Baumwolle orange.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-50}O_4N_2$.

Isoaceanthrengrün $C_{32}H_{14}O_4N_2$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man verschmilzt 1.3-Dioxy-4.5(CO)-benzoylen-isochinolin bei 270—280° mit Kaliumhydroxyd in Gegenwart von sehr wenig Wasser, löst die Schmelze in Wasser, neutralisiert teilweise und oxydiert durch Einleiten von Luft (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1207). — Dunkelgrüne Flocken. Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Färbt aus roter Küpe Baumwolle violett; die Farbe geht an der Luft in Grün über.

4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_5N_2$.

2.4.6 - Trioxo - 5.5 - bis - [β - oxy - äthyl] - hexahydropyrimidin, 5.5 - Bis-[β-oxy-äthyl]-barbitursäure $C_8H_{12}O_5N_2 = (HO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C{<}{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}{>}CO$.

2.4.6-Trioxo-5.5-bis-[β-äthoxy-äthyl]-hexahydropyrimidin, 5.5-Bis-[β-äthoxy-äthyl]-barbitursäure $C_{12}H_{20}O_5N_2 = (C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C<^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[β-äthoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester mit Harnstoff in Gegenwart von Natriumalkoholat auf 100° (Chem. Werke BYK, D. R. P. 285636; *C.* **1915** II, 639; *Frdl.* **12**, 709). — Nadeln oder Spieße (aus Wasser). F: 180—184°.

2.4.6-Trioxo-5.5-bis-[β-phenoxy-äthyl]-hexahydropyrimidin, 5.5-Bis-[β-phenoxy-äthyl]-barbitursäure $C_{20}H_{20}O_5N_2 = (C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C<^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[β-phenoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester mit Guanidinnitrat in Gegenwart von Natriumäthylat und Kochen des nicht näher beschriebenen 5.5-Bis-[β-phenoxy-äthyl]-barbitursäure-imids-(2) mit 40%iger Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 295492; *C.* **1917** I, 149; *Frdl.* **13**, 798). Bei der Einw. von [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther und Natriumäthylat auf 5-[β-Phenoxy-äthyl]-barbitursäure, die bei der Kondensation von [β-Phenoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester mit Harnstoff entsteht (B. & Co.). — F: 209°.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_5N_2$.

4-Oxy-2.5-dioxo-4-[4.α-dioxy-benzyl]-imidazolidin, 5-Oxy-5-[4.α-dioxy-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_{10}O_5N_2 = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(OH)\cdot NH \\ OC\text{———}NH \end{matrix}>CO$.

4-Oxy-2.5-dioxo-4-[3-nitro-α-oxy-4-methoxy-benzyl]-imidazolidin, 5-Oxy-5-[3-nitro-α-oxy-4-methoxy-benzyl]-hydantoin $C_{11}H_{11}O_7N_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)\cdot NH \\ OC\text{———}NH \end{matrix}>CO$. *B.* Aus 5-Anisal-hydantoin beim Eintragen in konz. Salpetersäure unterhalb 0° (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **34**, 1056). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 206—207° (Zers.).

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_5N_2$.

1. **5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-[4-oxy-phenyl]-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-[4-oxy-phenyl]-barbitursäure, 5-[4-Oxy-phenyl]-dialursäure, „Alloxanphenol"** $C_{10}H_8O_5N_2 = {}^{HO\cdot C_6H_4}_{HO}>C<^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}>CO$ (*S. 99*). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von Phenol und wasserfreiem Alloxan in Eisessig (BILTZ, *B.* **45**, 3669). — Krystalle (aus wasserfreiem Aceton + Chloroform). Färbt sich bei 220° rot, zersetzt sich bei 240—245°. Sehr leicht löslich in Aceton, mäßig in Eisessig, schwer in Essigester, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin.

2. **5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-hexahydropyrimidin, 5-Oxy-5-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-barbitursäure, 5-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-dialursäure, „Alloxan-p-kresol"** $C_{11}H_{10}O_5N_2 = {}^{(HO)(CH_3)C_6H_3}_{HO}>C<^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}>CO$ (*S. 100*). *B.* Aus wasserfreiem Alloxan und p-Kresol analog der vorhergehenden Verbindung (BILTZ, *B.* **45**, 3669). — Zersetzt sich bei 228—230° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton und Essigester, ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Die wäßr. Lösung besitzt Fäkalgeruch.

1.3-Dimethyl-5-oxy-5-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-5-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-dialursäure, „Dimethylalloxan-p-kresol" $C_{13}H_{14}O_5N_2 = {}^{(HO)(CH_3)C_6H_3}_{HO}>C<^{CO\cdot N(CH_3)}_{CO\cdot N(CH_3)}>CO$. *B.* Aus wasserfreiem Dimethylalloxan und p-Kresol analog den beiden vorhergehenden Verbindungen (BILTZ, *B.* **45**, 3669). — Prismen. Schmilzt bei 105°; zersetzt sich bei 240—250° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig und Essigester, leicht in Wasser, sehr schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_5N_2$.

2.4.6-Trioxo-5-[3.4-dioxy-benzal]-hexahydropyrimidin, 5-[3.4-Dioxy-benzal]-barbitursäure $C_{11}H_8O_5N_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$.

4.6-Dioxo-2-thion-5-vanillal-hexahydropyrimidin, 5-Vanillal-2-thiobarbitursäure $C_{12}H_{10}O_4N_2S = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:C<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CS$. *B.* Aus 2-Thiobarbitursäure und Vanillin in 12%iger Salzsäure (Dox, Plaisance, *Am. Soc.* **38**, 2165). — Orangefarbener Niederschlag. In Alkalilauge mit roter, schnell verblassender Farbe löslich.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_5N_2$.

4'-Oxy-1.4-dihydro-[dianthrachinono-1'.2':2.3;1''.2'':5.6-pyrazin], 3-Oxy-1.2;5.6-diphthalyl-9.10-dihydro-phenazin, 4-Oxy-indanthren $C_{28}H_{14}O_5N_2$, Formel I.

I. II.

10-Methyl-3-oxy-1.2;5.6-diphthalyl-9.10-dihydro-phenazin, N[1]-Methyl-4-oxy-indanthren $C_{29}H_{16}O_5N_2$, Formel II. *B.* Beim Kochen von [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[1-methylamino-anthrachinonyl-(2)]-amin mit Nitrobenzol (Bayer & Co., D. R. P. 239211; *C.* **1911** II, 1396; *Frdl.* **10**, 698). — Blaue Nadeln. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Chinolin mit blaugrüner, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus bräunlichgelber Küpe grünstichig blau.

5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_6N_2$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_6N_2$.

1. ***Bis-[4.5-dioxy-indol-(2)]-indigo, 4.5.4'.5'-Tetraoxy-indigo*** $C_{16}H_{10}O_6N_2$, Formel I.

I. II.

4.5.4'.5'-Tetramethoxy-indigo $C_{20}H_{18}O_6N_2$, Formel II. *B.* Aus 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzaldehyd beim Erhitzen mit Aceton und verd. Kalilauge (Perkin, Robinson, *Soc.* **105**, 2390). — Nadeln (aus Anilin). Schmilzt bei 267° unter teilweiser Zersetzung und Sublimation. — Wird durch Salpetersäure leicht oxydiert.

2. ***Bis-[5.6-dioxy-indol-(2)]-indigo, 5.6.5'.6'-Tetraoxy-indigo*** $C_{16}H_{10}O_6N_2$, Formel III.

III. IV.

7.7'-Dibrom-5.6.5'.6'-tetramethoxy-indigo $C_{20}H_{16}O_6N_2Br_2$, Formel IV. *B.* Aus 5-Brom-6-nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd beim Kochen mit Aceton und verd. Kalilauge

(Jones, Robinson, *Soc.* **111**, 924). — Tiefblaue, bronceglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Bleibt bis 360° unverändert. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die Lösung in Schwefelsäure ist intensiv blau.

3. ***Bis-[6.7-dioxy-indol-(2)]-indigo, 6.7.6'.7'-Tetraoxy-indigo*** $C_{16}H_{10}O_6N_2$, Formel V.

4.4'-Dibrom-6.7.6'.7'-tetramethoxy-indigo $C_{20}H_{16}O_6N_2Br_2$, Formel VI. *B.* Aus 6-Brom-2-nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd beim Kochen mit Aceton und verd. Kalilauge (Jones, Robinson, *Soc.* **111**, 921). — Kupferglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Verkohlt oberhalb 360°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lösung in siedendem Nitrobenzol oder Anilin ist blau. Die Lösung in Schwefelsäure ist purpurrot und wird schnell blau.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_6N_2$.

3.7-Dioxy-1'.4'.1''.4''-tetraoxo-9.10.1'.4'.1''.4''-hexahydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin], 4'.4''-Dioxy-1.4-dihydro-[dianthrachinono-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-pyrazin], 3.7-Dioxy-1.2; 5.6-diphthalyl-9.10-dihydro-phenazin, 4.4'-Dioxy-indanthren $C_{28}H_{14}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 107)*. Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat in Gegenwart von Borsäure auf 125—130° eine Sulfonsäure (S. 616) (BASF, D. R. P. 220361; *C.* **1910** I, 1309; *Frdl.* **9**, 782). Gibt mit Benzoylchlorid und wenig Kupferpulver in Nitrobenzol bei 200—205° ein chlorhaltiges, krystallinisches Produkt [schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; die Lösung in Schwefelsäure ist grün; färbt Baumwolle aus der Küpe grünstichig blau] (Bayer & Co., D. R. P. 229166; *C.* **1911** I, 182; *Frdl.* **10**, 695).

IV. Carbonsäuren.

A. Monocarbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2N_2$.

1. Hydrazimethylen-carbonsäure-(3), Hydraziessigsäure $C_2H_4O_2N_2 =$ $\begin{matrix}HN\\|\\HN\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2H$ *(S. 108)*. Vgl. hierzu Glyoxylsäurehydrazon, Ergw. Bd. III/IV, S. 208.

N-Methyl-hydraziessigsäureäthylester $C_5H_{10}O_2N_2 =$ $\begin{matrix}CH_3\cdot N\\|\\HN\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Glyoxylsäureäthylester-methylhydrazon, Ergw. Bd. III/IV, S. 561.

N.N'-Dibenzoyl-hydraziessigsäureäthylester $C_{18}H_{16}O_4N_2 =$ $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CO\cdot N\\|\\C_6H_5\cdot CO\cdot N\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Azodibenzoyl und Diazoessigester in absol. Alkohol oder ohne Verdünnungsmittel (MÜLLER, *B.* **47**, 3015). — Tafeln (aus Ligroin). F: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge Glyoxylsäure.

N-Aminoformyl-hydraziessigsäureäthylester $C_5H_9O_3N_3 =$ $\begin{matrix}H_2N\cdot CO\cdot N\\|\\HN\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. Ergw. Bd. III/IV, S. 215.

Hydrazimethylen-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester, N.N'-Dicarbäthoxy-hydraziessigsäureäthylester $C_{10}H_{16}O_6N_2 =$ $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot N\\|\\C_2H_5\cdot O_2C\cdot N\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Azodicarbonsäurediäthylester und Diazoessigester in alkoh. Lösung (MÜLLER, *B.* **47**, 3012). — Tafeln (aus Alkohol). F: 61°. Kp_{14}: 190—191°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Glyoxylsäure. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° Äthylchlorid, Kohlendioxyd, Oxalsäure, Hydrazin und Ammoniak. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure erhält man Azodicarbonsäurediäthylester. Beim Kochen mit 2n-Schwefelsäure erhält man symm. Hydrazindicarbonsäurediäthylester und Glyoxylsäureäthylester.

N-Sulfo-hydraziessigsäureäthylester $C_4H_8O_5N_2S =$ $\begin{matrix}HO_3S\cdot N\\|\\HN\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 108)*. Vgl. hierzu Glyoxylsäureäthylester-hydrazon-N-sulfonsäure, Ergw. Bd. III/IV, S. 211.

2. 3-Methyl-hydrazimethylen-carbonsäure-(3), α-Hydrazi-propionsäure $C_3H_6O_2N_2 =$ $\begin{matrix}HN\\|\\HN\end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 108)*. Vgl. hierzu Brenztraubensäurehydrazon, Ergw. Bd. III/IV, S. 219.

2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2N_2$.

1. Diazomethancarbonsäure, Diazoessigsäure $C_2H_2O_2N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\!>CH\cdot CO_2H$ *(S. 109)* s. Ergw. Bd. III/IV, S. 209.

Diazoessigsäuremethylester $C_3H_4O_2N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\!>CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 109)* s. Ergw. Bd. III/IV, S. 209.

Diazoessigsäureäthylester $C_4H_6O_2N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\!>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 110)* s. Ergw. Bd. III/IV, S. 211.

Diazoacetyl-aminoessigsäureäthylester, Diazoacetyl-glycinäthylester $C_6H_9O_3N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\!>CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 114)* s. Ergw. Bd. III/IV, S. 483.

3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

1. Carbonsäuren $C_4H_4O_2N_2$.

1. ***Pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)*** $C_4H_4O_2N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{——}C\cdot CO_2H}{HC\cdot NH\cdot N}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC{=\!=}C\cdot CO_2H}{HC:N\cdot NH}$.

1-Phenyl-5-chlor-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_7O_2N_2Cl = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{——}C\cdot CO_2H}{ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Aus 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Benzol im Rohr auf 160—170° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **385**, 48). — Nadeln (aus Wasser). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 200—210° 1-Phenyl-5-chlor-pyrazol. Gibt bei der Einw. von Chlor in Eisessig 1-Phenyl-4.5-dichlor-pyrazol-carbonsäure-(3). — $Ba(C_{10}H_6O_2N_2Cl)_2 + 6H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

1-Phenyl-5-chlor-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{12}H_{11}O_2N_2Cl = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-pyrazol-carbonsäure-(3) durch Erhitzen mit alkoh. Schwefelsäure (MICHAELIS, *A.* **385**, 49). — Blättchen (aus Petroläther). F: 46°. Unlöslich in verd. Natronlauge.

1-Phenyl-5-chlor-pyrazol-carbonsäure-(3)-chlorid $C_{10}H_6ON_2Cl_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{——}C\cdot COCl}{ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-pyrazol-carbonsäure-(3) durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid (MICHAELIS, *A.* **385**, 49). — Nadeln (aus Petroläther). F: 96°.

1-Phenyl-4.5-dichlor-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_6O_2N_2Cl_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{ClC\text{——}C\cdot CO_2H}{ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-pyrazol-carbonsäure-(3) bei der Einw. von Chlor in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **385**, 49). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 214°. — Gibt beim Erhitzen im Rohr auf 200—220° 1-Phenyl-4.5-dichlor-pyrazol.

1-Phenyl-5-chlor-4-brom-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_6O_2N_2ClBr = \genfrac{}{}{0pt}{}{BrC\text{——}C\cdot CO_2H}{ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-pyrazol-carbonsäure-(3) bei der Einw. von Brom in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **385**, 50). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 222°.

2. ***Imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)*** $C_4H_4O_2N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO_2C\cdot C\text{—}N}{HC\cdot NH}\!>CH$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO_2C\cdot C\cdot NH}{HC\text{—}N}\!>CH$ *(S. 117)*. *B.* Aus d-Glucose bei mehrjähriger Einw. von ammoniakalischer

Kupfer-Lösung (WINDAUS, ULLRICH, *H.* **90**, 366). Aus 4(bezw. 5)-Oxymethyl-imidazol durch Erhitzen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **109**, 192, 198). Im Organismus des Hundes in geringer Menge nach Injektion von Imidazol-aldehyd-(4 bezw. 5) (BARGER, DAKIN, *Biochem. J.* **10**, 376). — F: 282° (Zers.) (MÖRNER, *H.* **103**, 82), 284° (korr.; Zers.) (P.). 1 g löst sich in ca. 20 cm³ siedendem Wasser (P.). — $C_4H_4O_2N_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 262° (korr.) (P.). Leicht löslich in Wasser. — $C_4H_4O_2N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200° (P.). Leicht löslich in Wasser. — **Pikrat** $C_4H_4O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln mit $1^1/_2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 195—215° (korr.); zersetzt sich oberhalb 215°; leicht löslich in heißem Wasser (P.).

Methylester $C_5H_6O_2N_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot O_2C\cdot C—N \\ \quad\; HC\cdot NH \end{array}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot O_2C\cdot C\cdot NH \\ \quad\; HC—N \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Aus der Säure durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (PYMAN, *Soc.* **109**, 200). — Tafeln (aus Methanol). F: 156° (korr.).

Äthylester $C_6H_8O_2N_2$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C—N \\ \quad\; HC\cdot NH \end{array}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot NH \\ \quad\; HC—N \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Aus der Säure durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (PYMAN, *Soc.* **109**, 200). — Tafeln (aus Alkohol). F: 162° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Äther und Chloroform.

Anilid $C_{10}H_9ON_3$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot OC\cdot C—N \\ \qquad\quad HC\cdot NH \end{array}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot OC\cdot C\cdot NH \\ \qquad\quad HC—N \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Aus Imidazol-dicarbonsäure-(4.5) durch Kochen mit Anilin (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 228). — Nadeln (aus Wasser). F: 227—228° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

5(bezw. 4)-Nitro-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5) $C_4H_3O_4N_3$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C—N \\ O_2N\cdot C\cdot NH \end{array}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C\cdot NH \\ O_2N\cdot C—N \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Aus 4(bezw. 5)-[β-Oxy-äthyl]-imidazol beim Kochen mit 25%iger Salpetersäure (WINDAUS, OPITZ, *B.* **44**, 1724). Aus Serumalbumin bei der Einw. von Salpetersäure (MÖRNER, *H.* **101**, 19; **103**, 80; KNOOP, *H.* **101**, 211). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung (W., O.; vgl. M., *H.* **101**, 20). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser (W., O.). Leicht löslich in Alkalilaugen mit tiefgelber Farbe, schwer in verd. Säuren (W., O.). — $Ba(C_4H_2O_4N_3)_2$ (bei 110°). Gelbe Prismen. Löslich in 75 Tln. siedendem Wasser (M., *H.* **101**, 19). Explodiert beim Erhitzen.

2. Carbonsäuren $C_5H_6O_2N_2$.

1. ***3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)*** $C_5H_6O_2N_2$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C——C\cdot CH_3 \\ \quad HC\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ \quad HC{:}N\cdot NH \end{array}$.

3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_7H_{10}O_2N_2$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C——C\cdot CH_3 \\ \qquad HC\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ \qquad HC{:}N\cdot NH \end{array}$. *B.* Aus α-[2-Äthoxy-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-äthylester beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* **40**, 565). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 46°, wasserfrei bei 54°.

3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-anilid $C_{11}H_{11}ON_3$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot OC\cdot C——C\cdot CH_3 \\ \qquad\quad HC\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot OC\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ \qquad\quad HC{:}N\cdot NH \end{array}$. *B.* Aus α-[3-Brom-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-anilid beim Erhitzen mit Hydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* **40**, 563). — Nadeln (aus Wasser). F: 179°. Leicht löslich in Methanol und Aceton, löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Benzol.

3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-p-toluidid $C_{12}H_{13}ON_3$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OC\cdot C——C\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad HC\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OC\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad HC{:}N\cdot NH \end{array}$. *B.* Aus α-Phenyliminomethyl-acetessigsäure-p-toluidid oder aus α-[4-Brom-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-p-toluidid durch Kochen mit Hydrazin in Alkohol (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* **40**, 564). — Nadeln (aus Wasser). F: 179°.

3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-o-phenetidid $C_{13}H_{15}O_2N_3$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OC \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $HC \cdot NH \cdot N$ bezw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OC \cdot C$=$C \cdot CH_3$ / $HC{:}N \cdot NH$. *B.* Aus α-Phenyliminomethyl-acetessigsäure-o-phenetidid und Hydrazinhydrat (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* **40**, 564). — Nadeln (aus Wasser). F: 163°. — $C_{13}H_{15}O_2N_3 + HCl$. F: 200° (Zers.).

1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{12}H_9O_4N_2Cl$ = $HO_2C \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $ClC \cdot N(C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot N$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol durch Oxydation mit Chromschwefelsäure (MICHAELIS, *A.* **373**, 172). — Nadeln (aus Eisessig). F: 226° (Zers.). Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Gibt bei vorsichtigem Erhitzen die Verbindung $CH_3 \cdot C{=}N$ / $HO_2C \cdot C{=}C$ >$N \cdot C_6H_4 \cdot CO$ / —O (Syst. No. 4602), bei stärkerem Erhitzen die Verbindung $CH_3 \cdot C{=}N$ / $HC{=}C$ >$N \cdot C_6H_4 \cdot CO$ / —O (Syst. No. 4550).

2. ***5 (bezw. 3)-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)*** $C_5H_6O_2N_2$ = HC——$C \cdot CO_2H$ / $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot N$ bezw. $HC{=}C \cdot CO_2H$ / $CH_3 \cdot C{:}N \cdot NH$.

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-amid $C_{11}H_{11}ON_3$ = HC——$C \cdot CO \cdot NH_2$ / $CH_3 \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ (*S. 121*). *B.* Aus Acetonoxalsäureamid und salzsaurem Phenylhydrazin in Wasser (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3050).

3. ***[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-essigsäure*** $C_5H_6O_2N_2$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C$—N / $HC \cdot NH$ >CH bezw. $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH$ / HC—N >CH (*S. 121*). *B.* Aus dem Nitril (s. u.) beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol (PYMAN, *Soc.* **99**, 680). — F: 222° (korr.; Zers.). — Colorimetrische Bestimmung auf Grund der bei Einw. von p-Diazo-benzolsulfonsäure auftretenden roten Färbung: KOESSLER, HANKE, *J. biol. Chem.* **39**, 511. — $NaC_5H_5O_2N_2 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol (P.). — $C_5H_6O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226° (korr.; Zers.) (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_5H_6O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 212—213° (korr.) (P.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

[Imidazyl-(4bezw.5)]-essigsäureäthylester $C_7H_{10}O_2N_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C$—N / $HC \cdot NH$ >CH bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH$ / HC—N >CH. *B.* Aus [Imidazyl-(4 bezw. 5)]-essigsäure durch Veresterung, aus [Imidazyl-(4 bezw. 5)]-essigsäurenitril durch Kochen mit alkoh. Salzsäure oder aus dem Hydrochlorid des [Imidazyl-(4 bezw. 5)]-essigsäurechlorids bei der Einw. von Alkohol (PYMAN, *Soc.* **99**, 681; FARGHER, P., *Soc.* **115**, 1019). — Öl. — Gibt mit p-diazo-benzolsulfonsaurem Natrium in Soda-Lösung eine rote Färbung (F., P.). — $C_7H_{10}O_2N_2 + HCl$. Zerfließliche Nadeln (aus Aceton). F: 115—117° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Aceton (P.). — Saures Oxalat $C_7H_{10}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Wasser). F: 180° (korr.; Zers.) (P.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-essigsäurechlorid $C_5H_5ON_2Cl$ = $ClOC \cdot CH_2 \cdot C$—N / $HC \cdot NH$ >CH bezw. $ClOC \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH$ / HC—N >CH. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Hydrochlorid der [Imidazyl-(4 bezw. 5)]-essigsäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Thionylchlorid auf 50° (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 1019). — $C_5H_5ON_2Cl + HCl$. Rötliches Krystallpulver. F: 127° (korr.; Zers.).

[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-essigsäurenitril, 4 (bezw. 5)-Cyanmethyl-imidazol $C_5H_5N_3$ = $NC \cdot CH_2 \cdot C$—N / $HC \cdot NH$ >CH bezw. $NC \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH$ / HC—N >CH. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4(bezw. 5)-Chlormethyl-imidazols und Kaliumcyanid in verd. Alkohol bei 0° (PYMAN, *Soc.*

99, 675). Aus Histidin bei der Einw. des Natriumsalzes des p-Toluolsulfonsäure-chloramids (DAKIN, *Biochem. J.* **10**, 322). — Nadeln (aus Wasser oder Essigester). F: 138—140° (korr.) (P., *Soc.* **99**, 676). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther (P., *Soc.* **99**, 676). — Gibt beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol 4(bezw. 5)-[β-Amino-äthyl]-imidazol, 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol und [Imidazyl-(4 bezw. 5)]-essigsäure (P., *Soc.* **99**, 678; KOESSLER, HANKE, *Am. Soc.* **40**, 1722). Liefert beim Erwärmen mit Ammoniumsulfid in Alkohol auf 40° [Imidazyl-(4 bezw. 5)]-thioessigsäureamid (P., *Soc.* **99**, 682). Liefert bei Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge 1-Methyl-4-cyanmethyl-imidazol und 1-Methyl-5-cyanmethyl-imidazol (P., *Soc.* **99**, 2179). — Gibt mit p-diazo-benzolsulfonsaurem Natrium in wäßr. Lösung eine rotbraune Färbung (P., *Soc.* **99**, 676). — $C_5H_5N_3$ + HCl. Blättchen (aus Alkohol). F: 168—169° (korr.) (P., *Soc.* **99**, 676). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 165—166° (korr.) (P., *Soc.* **99**, 677). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Saures Oxalat $C_5H_5N_3 + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 194° (korr.) (P., *Soc.* **99**, 677). Leicht löslich in heißem Wasser.

[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-essigsäurehydrazid $C_5H_8ON_4$ = $H_2N\cdot NH\cdot OC\cdot CH_2\cdot C$—N$\geqslant$CH / HC·NH bezw. $H_2N\cdot NH\cdot OC\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$$\geqslant$CH / HC—N. *B.* Aus [Imidazyl-(4 bezw. 5)]-essigsäureäthylester durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (WINDAUS, OPITZ, *B.* **44**, 1722). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit Amylnitrit in Alkohol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure 4(bezw. 5)-Amino-methyl-imidazol. — Dihydrochlorid. Prismen. F: 230°. Fast unlöslich in Alkohol.

[1-Methyl-imidazyl-(4)]-essigsäure $C_6H_8O_2N_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C$———N$\geqslant$CH / HC·N(CH_3). *B.* Aus [1-Methyl-imidazyl-(4)]-essigsäurenitril durch Kochen mit Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **99**, 2180). — Pikrat $C_6H_8O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 187—189° (korr.).

[1-Methyl-imidazyl-(5)]-essigsäure $C_6H_8O_2N_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CH_3)$$\geqslant$CH / HC———N. *B.* Aus [1-Methyl-imidazyl-(5)]-essigsäurenitril durch Kochen mit Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **99**, 2181). — Pikrat $C_6H_8O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln (aus Wasser). F: 180—181° (korr.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

[1-Methyl-imidazyl-(4)]-essigsäureäthylester $C_8H_{12}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C$———N$\geqslant$CH / HC·N($CH_3$). *B.* Aus [1-Methyl-imidazyl-(4)]-essigsäurenitril durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (PYMAN, *Soc.* **99**, 2181). — Öl. — Pikrat $C_8H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Fasern (aus Wasser). F: 133—134° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

[1-Methyl-imidazyl-(4)]-essigsäurenitril, 1-Methyl-4-cyanmethyl-imidazol $C_6H_7N_3$ = $NC\cdot CH_2\cdot C$———N$\geqslant$CH / HC·N(CH_3). *B.* Aus 4(bezw. 5)-Cyanmethyl-imidazol durch Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge, neben 1-Methyl-5-cyanmethyl-imidazol (PYMAN, *Soc.* **99**, 2179). — Tafeln (aus Chloroform). F: 34—36° (korr.). Zerfließlich. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Äther und Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Methyl-4-[β-amino-äthyl]-imidazol und 1.4-Dimethyl-imidazol. — Pikrat $C_6H_7N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 209—210° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Saures Oxalat $C_6H_7N_3 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 116—117° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

[1-Methyl-imidazyl-(5)]-essigsäurenitril, 1-Methyl-5-cyanmethyl-imidazol $C_6H_7N_3$ = $NC\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CH_3)$$\geqslant$CH / HC———N. *B.* Aus 4(bezw. 5)-Cyanmethyl-imidazol durch Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge, neben 1-Methyl-4-cyanmethyl-imidazol (PYMAN, *Soc.* **99**, 2180). — Öl. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Methyl-5-[β-amino-äthyl]-imidazol und geringe Mengen 1.5-Dimethyl-imidazol. — Pikrat $C_6H_7N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 156—157° (korr.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Saures Oxalat $C_6H_7N_3 + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Alkohol). F: 139—140° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-thioessigsäureamid $C_5H_7N_3S$ = $H_2N\cdot SC\cdot CH_2\cdot C$—N≻CH ($HC\cdot NH$) bezw. $H_2N\cdot SC\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$≻CH ($HC$—N). *B.* Aus 4(bezw. 5)-Cyanmethyl-imidazol durch Erwärmen mit Ammoniumsulfid in Alkohol auf 40° (PYMAN, *Soc.* **99**, 682). — Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (korr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

4. ***2-Methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)*** $C_5H_6O_2N_2$ = $HO_2C\cdot C$—N≻$C\cdot CH_3$ ($HC\cdot NH$) bezw. $HO_2C\cdot C\cdot NH$≻$C\cdot CH_3$ (HC—N). *B.* Aus dem Anilid (s. u.) durch Erhitzen mit 10%iger Salzsäure auf 130° (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 230). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 262° (korr.; Zers.). Löslich in ca. 20 Tln. siedendem Wasser. Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit p-diazobenzolsulfonsaurem Natrium in Soda-Lösung eine rote Färbung. — $C_5H_6O_2N_2+HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 268° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser. — $C_5H_6O_2N_2+HNO_3$. Prismen (aus Wasser). F: 190° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_5H_6O_2N_2+C_6H_3O_7N_3$. Würfel mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 200° (korr.). Zersetzt sich bei 224°.

2-Methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)-äthylester $C_7H_{10}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$—N≻$C\cdot CH_3$ ($HC\cdot NH$) bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot NH$≻$C\cdot CH_3$ (HC—N). *B.* Aus 2-Methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5) durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 1017). — Nadeln (aus Essigester). F: 156° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser.

2-Methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)-anilid $C_{11}H_{11}ON_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C$—N≻$C\cdot CH_3$ ($HC\cdot NH$) bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C\cdot NH$≻$C\cdot CH_3$ (HC—N). *B.* Aus 2-Methyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5) beim Kochen mit Anilin (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 230). — Nadeln mit ca. $1H_2O$ (aus Wasser). F (wasserfrei): 208° (korr.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

5. ***5(bezw. 4)-Methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)*** $C_5H_6O_2N_2$ = $HO_2C\cdot C$—N≻CH ($CH_3\cdot C\cdot NH$) bezw. $HO_2C\cdot C\cdot NH$≻CH ($CH_3\cdot C$—N). *B.* Aus 4.5-Dimethyl-imidazol bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 235). Aus 4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)-glykolsäure durch Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) (GERNGROSS, *B.* **45**, 522). Aus dem Äthylester (s. u.) beim Kochen mit konz. Salzsäure (G., *B.* **45**, 525). — Nadeln (aus Wasser). F: 222° (Zers.) (P.); zersetzt sich bei 224° (G.). Sublimierbar (G.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, schwerer in Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Äther (G.). Leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen (G.). — Liefert beim Erhitzen über 220° 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol (G.). — Kaliumsalz. Zersetzt sich bei ca. 238°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (G.). — $Cu(C_5H_5O_2N_2)_2$. Türkisblauer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (G.). — $C_5H_6O_2N_2+HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 234°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (G.). — $C_5H_6O_2N_2+HNO_3$. Krystalle (aus verd. Salpetersäure). Zersetzt sich bei 191° unter Explosion (G.).

5(bezw. 4)-Methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)-äthylester $C_7H_{10}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$—N≻CH ($CH_3\cdot C\cdot NH$) bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot NH$≻CH ($CH_3\cdot C$—N). *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5(bezw. 4)-Methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5) durch Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr auf dem Wasserbad (GERNGROSS, *B.* **45**, 523). Aus 5-Methyl-imidazolthion-(2)-carbonsäure-(4)-äthylester durch Kochen mit 10%iger Salpetersäure und Behandeln des entstandenen Nitrats mit Ammoniak (G., *B.* **45**, 524; D.R.P. 258296; *C.* **1913** I, 1480; *Frdl.* **11**, 959). — Stäbchen (aus Wasser). F: 205—206°. Löslich in ca. 12 Tln. siedendem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in warmem Essigester, schwer in Aceton, sehr schwer in Äther. Löslich in Mineralsäuren und in Alkalilaugen, unlöslich in verd. Essigsäure und in Ammoniak. — Natriumsalz. Nadeln. F: 240°. — Hydrochlorid. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 183° (geringe Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_7H_{10}O_2N_2+HNO_3$. Platten (aus 10%iger Salpetersäure). F: 167° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser.

1 - Benzoyl - 5 (oder 4) - methyl - imidazol - carbonsäure - (4 oder 5) - äthylester $C_{14}H_{14}O_3N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$———N $\geqslant$ CH / $CH_3\cdot C\cdot N(CO\cdot C_6H_5)$ oder $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot N(CO\cdot C_6H_5)$ $\geqslant$ CH / $CH_3\cdot C$———N. *B.* Aus 5(bezw. 4)-Methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)-äthylester durch Schütteln mit Benzoylchlorid in Benzol (GERNGROSS, *B.* **46**, 1911). — Nadeln (aus Petroläther). F: 43—45°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in kaltem Ligroin.

3. Carbonsäuren $C_6H_8O_2N_2$.

1. ***β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure*** $C_6H_8O_2N_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C$—N $\geqslant$ CH / HC·NH bezw. $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ $\geqslant$ CH / HC—N *(S. 122)*. *B.* Aus *β*-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-acrylsäure durch Reduktion mit Natrium und heißem Alkohol (BARGER, EWINS, *Soc.* **99**, 2340). Beim Schmelzen von *β*-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-methylmalonsäure (PYMAN, *Soc.* **99**, 1391). Bei bakterieller Zersetzung von Histidin (ACKERMANN, *H.* **65**, 504; BERTHELOT, BERTRAND, *C. r.* **154**, 1827). — F: 209—210° (korr.) (P.). — Colorimetrische Bestimmung auf Grund der bei Einw. von p-Diazo-benzolsulfonsäure auftretenden roten Färbung: KOESSLER, HANKE, *J. biol. Chem.* **39**, 509. — $2C_6H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 180—185°; zersetzt sich bei 195° (A.).

Äthylester $C_8H_{12}O_2N_2 = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 122)*. Gibt mit p-diazobenzolsulfonsaurem Natrium in Soda-Lösung eine blutrote Färbung (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 1020). — Saures Oxalat $4C_8H_{12}O_2N_2 + 3C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Alkohol). F: 160° (korr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

Anilid $C_{12}H_{13}ON_3 = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus *β*-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure durch Erhitzen mit Anilin auf 185° (WINDAUS, *B.* **43**, 499). — Prismen (aus Wasser). F: 190—191°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform. — Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid und Kalilauge *γ.δ*-Bis-benzamino-allylessigsäure-anilid. — Chloroplatinat. Hellorangefarbene Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser. — Oxalat. Tafeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol. — Pikrolonat. Hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

α-Chlor-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure [1]) $C_6H_7O_2N_2Cl = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Aus *α*-Chlor-*β*-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-methylmalonsäure-diäthylester beim Kochen mit 20%iger Salzsäure (PYMAN, *Soc.* **99**, 1394). — Nadeln (aus Wasser). F: 201° (korr.; Zers.) (P.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (P.). — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak (D: 0,880) unter Druck auf 110° dl-Histidin (P.). Gibt beim Erwärmen mit Silberoxyd in Wasser inakt. *α*-Oxy-*β*-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure (P.). Gibt bei der Einw. von Trimethylamin *β*-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-acrylsäure (BARGER, EWINS, *Soc.* **99**, 2340).

2. ***2-Äthyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)*** $C_6H_8O_2N_2$ = $HO_2C\cdot C$—N $\geqslant C\cdot C_2H_5$ / HC·NH bezw. $HO_2C\cdot C\cdot NH$ $\geqslant C\cdot C_2H_5$ / HC—N. *B.* Aus dem Anilid durch Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 130° (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 1017). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). F (wasserfrei): 252° (korr.). — Gibt mit p-diazo-benzolsulfonsaurem Natrium in Soda-Lösung eine rote Färbung. — Pikrat $C_6H_8O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3 + 1{,}5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ist bei ca. 195° klar geschmolzen.

Äthylester $C_8H_{12}O_2N_2 = N_2C_3H_2(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Essigester). F: 129° (korr.) (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 1018). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Anilid $C_{12}H_{13}ON_3 = N_2C_3H_2(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 2-Äthyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5) mit Anilin (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 1017). — Nadeln (aus Wasser). F: 193°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser.

3. ***[4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-essigsäure*** $C_6H_8O_2N_2$ = $CH_3\cdot C$—N $\geqslant$ CH / $HO_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ bezw. $CH_3\cdot C\cdot NH$ $\geqslant$ CH. / $HO_2C\cdot CH_2\cdot C$—N

[4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-essigsäurenitril, 4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-cyanmethyl-imidazol $C_6H_7N_3 = N_2C_3H_2(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-chlormethyl-imidazols bei der Einw. von Kaliumcyanid in verd. Alkohol bei 0° (EWINS, *Soc.* **99**, 2056). — Prismen (aus Wasser). F: 163—164°. Mäßig löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium

[1]) Die im *Hptw.*, *S. 123* beschriebene Verbindung leitet sich von l-Histidin ab.

und siedendem Alkohol 4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-[β-amino-äthyl]-imidazol. — Gibt mit Phosphorwolframsäure eine aus Aceton in Nadeln krystallisierende Verbindung. Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in Soda-Lösung eine tief rotbraune Färbung. — **Pikrat.** Prismen (aus Wasser). F: 172°.

[4(bezw. 5) - Methyl - imidazyl - (5 bezw. 4)] - chloressigsäure $C_6H_7O_2N_2Cl$ = $CH_3\cdot C—N$ / $HO_2C\cdot CHCl\cdot C\cdot NH$ >CH bezw. $CH_3\cdot C\cdot NH$ / $HO_2C\cdot CHCl\cdot C—N$ >CH. *B.* Das Hydrochlorid des Methylesters entsteht aus dem Hydrochlorid des [4(bezw. 5) - Methyl - imidazyl - (5 bezw. 4)] - glykolsäuremethylesters durch Schütteln mit Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid; man erhält das Hydrochlorid der Säure aus dem Methylester durch Verseifen mit bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr bei Zimmertemperatur (GERNGROSS, *B.* **45**, 517). — Beim Eindampfen der wäßr. Lösung des Hydrochlorids erhält man das Hydrochlorid der [4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-glykolsäure. — $C_6H_7O_2N_2Cl + HCl$. Platten (aus rauchender Salzsäure). Zersetzt sich bei 204°.

Methylester $C_7H_9O_2N_2Cl = N_2C_3H_2(CH_3)\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der Säure. — $C_7H_9O_2N_2Cl + HCl$. Nadeln (aus methylalkoholischer Salzsäure + Äther). Zersetzt sich bei 167° (GERNGROSS, *B.* **45**, 517).

4. **3.5.6-Trimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)** $C_8H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

$CO_2\cdot R$ / $CH_3\cdot HC$—CH—$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot C$=N—N

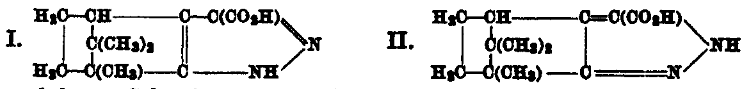
3.5.6 - Trimethyl - 4.5 - dihydro - pyridazin - carbonsäure - (4) - äthylester $C_{10}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel ($R = C_2H_5$). Die aus α.β-Diacetyl-buttersäure-äthylester und Hydrazin in schwach saurer Lösung erhaltene, bei 112,5—113,5° schmelzende Verbindung, die von KORSCHUN, ROLL (*C.* **41** I, 188) als 3.5.6-Trimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester beschrieben worden ist, ist 1 - Amino - 2.4.5 - trimethyl - pyrrol - carbonsäure - (3) - äthylester (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 498) (K., R., *Bl.* [4] **39** [1926], 1224).

4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_2N_2$.

β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-acrylsäure, Urocaninsäure $C_6H_6O_2N_2$ = $HO_2C\cdot CH:CH\cdot C—N$ / $HC\cdot NH$ >CH bezw. $HO_2C\cdot CH:CH\cdot C\cdot NH$ / $HC—N$ >CH *(S. 126)*. *B.* Bei Einw. von Bakterien der Coli-Typhus-Gruppe auf Histidin (RAISTRICK, *Biochem. J.* **11**, 75). Entstand in einem Fall in geringer Menge bei der Pankreas-Verdauung von Milcheiweiß („Plasmon") (HUNTER, *J. biol. Chem.* **11**, 537). In geringer Menge bei Einw. von Trimethylamin auf α-Chlor-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure (BARGER, EWINS, *Soc.* **99**, 2340). Urocaninsäure entsteht bei kurzem Kochen von β-[2-Mercapto-imidazyl-(4- bezw. 5)]-acrylsäure mit verd. Salpetersäure (B., E., *Soc.* **99**, 2339). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (B., E.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure (B., E.). — Gibt mit p-diazobenzolsulfonsaurem Natrium eine rote Färbung (B., E.; H.). — $C_6H_6O_2N_2 + HNO_3$. Schmilzt und explodiert bei 198° (B., E.). — **Phosphorwolframat.** Würfel oder Prismen (aus Wasser) oder Platten (aus wäßr. Aceton). Leicht löslich in Aceton und heißem Wasser (B., E.). — **Pikrat.** Goldgelbe Prismen. Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 213—214° (B., E.), 224—225° (korr.) (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser (B., E.). — **Pikrolonat.** Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 268° (korr.) (H.). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol.

5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2N_2$.

[Bornyleno-2'.3':3.4-pyrazol]-carbonsäure-(5) („**Camphylpyrazolcarbonsäure**") $C_{12}H_{16}O_2N_2$, Formel I bezw. II *(S. 128)*. *B.* Bei Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf das Monothiosemicarbazon der Campheroxalsäure (Ergw. Bd. X, S. 390) (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1511). — Krystalle (aus Essigester). F: 261—262°.



6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

1. Carbonsäuren $C_8H_6O_2N_2$.

1. *Indazol-carbonsäure-(3)* $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4{<}{C(CO_2H) \atop NH}{>}N$ bezw. $C_6H_4{<}{C(CO_2H) \atop N}{>}NH$ *(S. 129)*. *B.* {Man trägt eine mit Natriumnitrit versetzte Lösung von Isatin .... *B.* **26**, 216}; vgl. v. Auwers, Dereser, *B.* **52**, 1345). — F: 260—261° (v. Au., D.), 259° (Pschorr, Hoppe, *B.* **43**, 2548). — Liefert bei der Alkylierung mit Dimethylsulfat bezw. Diäthylsulfat in alkal. Lösung fast ausschließlich die entsprechenden Ester der 2-Alkyl-indazol-carbonsäure-(3) (v. Au., D.). Wird von Methyljodid bei 100° nicht wesentlich angegriffen; bei 120—145° entsteht ein jodhaltiges Produkt (v. Au., D.).

Methylester $C_9H_8O_2N_2 = N_2C_7H_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Säure (s. o.) mit Methanol und konz. Schwefelsäure (v. Au., D., *B.* **52**, 1345). — Schuppen (aus Benzol + Benzin). F: 168—169°. Destilliert unzersetzt (v. Au., D., *B.* **52**, 1343). Ziemlich leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht in Alkohol, Eisessig und heißem Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Benzin und heißem Wasser. Unlöslich in Salzsäure, Ammoniak und Soda-Lösung, löslich in verd. Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° sowie beim Behandeln mit Diazomethan in Äther das 2-Methyl-derivat, beim Kochen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung hauptsächlich das 1-Methyl-derivat, bei Einw. von Dimethylsulfat in warmer verdünnter Natronlauge ein Gemisch beider. Beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 110—130° entsteht eine jodhaltige Substanz vom Schmelzpunkt 188°.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_2N_2 = N_2C_7H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Säure (s. o.) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (v. Au., D., *B.* **52**, 1345). — Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 136—137°. Destilliert unzersetzt (v. Au., D., *B.* **52**, 1343). — Liefert beim Kochen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung 2-Methyl-indazol-carbonsäure-(3)-äthylester und geringere Mengen 1-Methyl-indazol-carbonsäure-(3)-äthylester; bei der analogen Reaktion mit Äthyljodid entsteht dagegen vorwiegend 1-Äthyl-indazol-carbonsäure-(3)-äthylester, neben geringen Mengen des 2-Äthyl-derivats. Beim Erwärmen des Silbersalzes mit Äthyljodid in Äther erhält man 2-Äthyl-indazol-carbonsäure-(3)-äthylester.

Nitril, 3-Cyan-indazol $C_8H_5N_3 = N_2C_7H_5\cdot CN$ *(S. 129)*. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140° (Pschorr, Hoppe, *B.* **43**, 2548). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Wasser. Leicht löslich in verd. Natronlauge, unlöslich in Säuren.

1-Methyl-indazol-carbonsäure-(3) $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_4{<}{C(CO_2H) \atop N(CH_3)}{>}N$. *B.* Der Methylester entsteht als Hauptprodukt beim Kochen von Indazol-carbonsäure-(3)-methylester mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung; entsteht in geringer Menge neben 2-Methyl-indazol-carbonsäure-(3) auch beim Kochen von Indazol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung und nachfolgenden Verseifen und Verestern mit Methanol und konz. Schwefelsäure; man verseift den Methylester mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (v. Au., D., *B.* **52**, 1342, 1346, 1347). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 213—214°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Benzin, löslich in heißem Wasser. — Ist beständig gegen Natrium in siedendem Alkohol oder Amylalkohol.

2-Methyl-indazol-carbonsäure-(3) $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_4{<}{C(CO_2H) \atop N}{>}N\cdot CH_3$. *B.* Der Methylester (s. u.) entsteht aus Indazol-carbonsäure-(3) beim Behandeln mit Dimethylsulfat in warmer verdünnter Natronlauge oder aus ihrem Methylester beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° oder bei Einw. von Diazomethan in Äther; man verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Alkali (v. Au., D., *B.* **52**, 1345, 1348). Der Äthylester entsteht als Hauptprodukt neben dem 1-Methyl-derivat beim Kochen von Indazol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung; man verseift ihn durch Kochen mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (v. Au., D., *B.* **52**, 1347). — Schuppen (aus Alkohol). F: 224° bis 225° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und heißem Wasser, sehr schwer in Benzin. — Läßt sich durch siedende methylalkoholische Schwefelsäure nicht verestern.

1-Methyl-indazol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4{<}{C(CO_2\cdot CH_3) \atop N(CH_3)}{>}N$. *B.* s. bei 1-Methyl-indazol-carbonsäure-(3). Beim Kochen der Säure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (v. Au., D., *B.* **52**, 1347). — Nadeln (aus Benzin). F: 75—77°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin.

2-Methyl-indazol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2\cdot CH_3)}{N}{>}N\cdot CH_3$. *B.* s. bei 2-Methyl-indazol-carbonsäure-(3). Aus dem Silbersalz der Säure beim Erwärmen mit Methyljodid in Äther (v. Au., D., *B.* **52**, 1346). — Gelbliche Schuppen (aus Petroläther). F: 61—62°. Destilliert unzersetzt (v. Au., D., *B.* **52**, 1343). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

1-Äthyl-indazol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)}{N(C_2H_5)}{>}N$. *B.* Der Äthylester entsteht neben geringen Mengen des 2-Äthyl-derivats beim Kochen von Indazol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung; man verseift ihn mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (v. Auwers, Dereser, *B.* **52**, 1349). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 162—163°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Eisessig, Alkohol, Aceton und Äther, schwer in Benzol, Benzin und Wasser. — Spaltet bei höherer Temperatur Kohlendioxyd ab (v. Au., D., *B.* **52**, 1343). Bleibt beim Kochen mit Natrium und Alkohol unverändert; beim Behandeln mit siedendem Amylalkohol und Natrium tritt tiefergreifende Zersetzung ein.

2-Äthyl-indazol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)}{N}{>}N\cdot C_2H_5$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Indazol-carbonsäure-(3) beim Behandeln mit Diäthylsulfat und warmer verdünnter Natronlauge sowie aus dem Silbersalz ihres Äthylesters beim Erwärmen mit Äthyljodid in Äther; man verseift ihn durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (v. Au., D., *B.* **52**, 1350, 1351). Eine weitere Bildungsweise s. bei 1-Äthyl-indazol-carbonsäure-(3). — Blättchen (aus Wasser oder Essigsäure). Schmilzt bei 180—181° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Benzin und kaltem Wasser. — Wird durch alkoh. Salzsäure nicht verestert.

1-Äthyl-indazol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2\cdot C_2H_5)}{N(C_2H_5)}{>}N$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (v. Au., D., *B.* **52**, 1350). Über eine weitere Bildungsweise s. bei 1-Äthyl-indazol-carbonsäure-(3). — Öl. Kp_{10}: 190—192°.

2-Äthyl-indazol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2\cdot C_2H_5)}{N}{>}N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (v. Au., D., *B.* **52**, 1350). Über weitere Bildungsweisen s. bei 2-Äthyl-indazol-carbonsäure-(3). — Nadeln (aus Petroläther). F: 47—48°. Kp_{11}: 179—181°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. ***Benzimidazol-carbonsäure-(2)*** $C_8H_6O_2N_2$ = $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Oxymethyl-benzimidazol mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung (Bistrzycki, Przeworski, *B.* **45**, 3489). — Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 169°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in heißer verdünnter Essigsäure. Leicht löslich in verd. Salzsäure und Natriumdicarbonat-Lösung. — Liefert beim Erhitzen Benzimidazol. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht 1-Acetyl-benzimidazol. — $Ba(C_8H_5O_2N_2)_2$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2. Carbonsäuren $C_9H_8O_2N_2$.

1. ***[Benzimidazyl-(5 bezw. 6)]-essigsäure*** $C_9H_8O_2N_2$, Formel I bezw. II.

I. $HO_2C\cdot CH_2\cdot$ [Benzolring] —N, —NH > CH   II. $HO_2C\cdot CH_2\cdot$ [Benzolring] —NH, —N > CH

Nitril, 5(bezw. 6)-Cyanmethyl-benzimidazol $C_9H_7N_3$ = $NC\cdot CH_2\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}{>}CH$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-4-formamino-phenylessigsäurenitril mit Eisessig (Maron, Kontórowitsch, Bloch, *B.* **47**, 1352; Bayer & Co., D. R. P. 283448; *C.* **1915** I, 1101; *Frdl.* **12**, 139) oder Ameisensäure (M., K., Bl.). — Krystalle. Sublimierbar (M., K., Bl.). F: 150° (M., K., Bl.), 158—159° (B. & Co.). Unlöslich in kaltem Wasser (B. & Co.), schwer in Benzol und heißem Wasser, löslich in Alkohol (M., K., Bl.) und Äther (B. & Co.), leicht löslich in Chloroform (M., K., Bl.). Löslich in Säuren (B. & Co.). — Liefert beim Kochen mit Natrium und Alkohol 5(bezw. 6)-Methyl-benzimidazol (S. 38) (Bloch, *C.* **1919** III, 609).

2. *5(bezw. 6)-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(2)* $C_9H_8O_2N_2$, Formel I bezw. II *(S. 132)*. *B.* Bei der Oxydation von 5(bezw. 6)-Methyl-2-oxymethyl-benzimidazol

I. $CH_3\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CO_2H$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot CO_2H$

mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung (BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* 45, 3492). — $Ba(C_9H_7O_2N_2)_2$. Krystalle (aus Wasser).

3. *2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5 bezw. 6)* $C_9H_8O_2N_2$, Formel III bezw. IV.

III. $HO_2C\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$ IV. $HO_2C\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot CH_3$

Methylester $C_{10}H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-benzoesäuremethylester mit Eisessig (EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 165). — Nadeln (aus Benzol). F: 172°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 257°. Leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-benzoesäureäthylester mit Eisessig (EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 165). — Nadeln (aus Benzol). F: 180°.

[β-Piperidino-äthylester] $C_{16}H_{21}O_2N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] mit Eisessig (EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 174). — Nadeln (aus Essigester). F: 159—160°. — Monohydrochlorid. Nadeln (aus Methanol + Essigester). F: 162—163°. — Dihydrochlorid. Nadeln (aus Methanol + Essigester). F: 262°.

Amid $C_9H_9ON_3 = H_2N\cdot OC\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-acetamino-benzonitril mit Zinn und Essigsäure (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* 34, 701). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 270° (unkorr.). Löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Nitril, 2-Methyl-5(bezw. 6)-cyan-benzimidazol $C_9H_7N_3 = NC\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-benzonitril mit Eisessig (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* 34, 701). Beim Erhitzen von 3.4-Bis-acetamino-benzonitril auf 240° (B., W.). — Mikroskopische Körner oder Nadeln (aus Wasser). F: 241° (unkorr.). Sublimierbar. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und siedendem Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff.

1-Phenyl-2-methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5)-nitril, 1-Phenyl-2-methyl-5-cyan-benzimidazol $C_{15}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-4-anilino-benzonitril mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* 49, 2230). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179°.

$NC\cdot C_6H_3<^{N}_{N(C_6H_5)}>C\cdot CH_3$

4. *Apoharmincarbonsäure* $C_9H_8O_2N_2$, Formel V bezw. VI *(S. 132)*. *B.* In geringer Menge neben Nitroharmalin und 3-Nitro-anissäure beim Schütteln von Harmalin mit Salpetersäure (D: 1,15) bei gewöhnlicher Temperatur (O. FISCHER, BOESLER, *B.* 45, 1933). Aus Harminsäure (S. 551) beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 250—280° (HASENFRATZ, *C. r.* 154, 705; *A. ch.* [10] 7 [1927], 192) oder mit verd. Salpetersäure im Rohr auf 150—160° (F., *B.* 47, 106).

V. [Formel: Pyridinring mit N und CH_3, kondensiert mit Ring $C\cdot CO_2H$, CH, NH] VI. [Formel: HN, CH_3, $C\cdot CO_2H$, CH, N]

3. Carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_2N_2$.

1. *β-[Indazyl-(3)]-propionsäure* $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<^{C(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)}_{NH}>N$ bezw. $C_6H_4<^{C(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)}_{N}>NH$.

β-[6-Nitro-indazyl-(3)]-propionsäure $C_{10}H_9O_4N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Behandeln von γ-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-buttersäureäthylester mit Natriumnitrit und verd.

I. $O_2N\cdot C_6H_3<^{C(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)}_{NH}>N$ II. $O_2N\cdot C_6H_3<^{=C(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)}_{=N}>NH$

Schwefelsäure und Erwärmen der Reaktions-Lösung auf dem Wasserbad (v. Braun, Rawicz, *B.* **49**, 808). — Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 243°.

2. ***β-[Benzimidazyl-(2)]-propionsäure*** $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 133).* Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). — Gibt beim Erhitzen auf 230—240° „Propionylenbenzimidazol" (S. 262) (R. Meyer, Lüders, *A.* **415**, 42). — Salze: M., L., *A.* **415**, 40. — $Cu(C_{10}H_9O_2N_2)_2$. Blaue Tafeln. — $AgC_{10}H_9O_2N_2 + C_{10}H_{10}O_2N_2$. Prismen (aus Wasser). Sehr lichtbeständig. — Bleisalz. Nadeln. — $2C_{10}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Säure (s. o.) mit Methanol + konz. Schwefelsäure oder mit methylalkoholischer Salzsäure (R. Meyer, Lüders, *A.* **415**, 39). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 144—145°. — $2C_{11}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (R. Meyer, Lüders, *A.* **415**, 38). — Nadeln (aus Wasser oder sehr verd. Alkohol). F: 135—136°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

Amid $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln des Methylesters mit konz. Ammoniak (R. Meyer, Lüders, *A.* **415**, 39). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 254° (Zers.).

3. ***[2-Methyl-benzimidazyl-(5 bezw. 6)]-essigsäure*** $C_{10}H_{10}O_2N_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Kochen des Nitrils (s. u.) mit Zinkamalgam und verd. Salzsäure (Bloch,

III. $HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$ IV. $HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot CH_3$

C. **1919** III, 609). — Krystalle mit 2 H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei 117°, wasserfrei bei 218—219°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak. — Quecksilbersalz. Zersetzt sich bei 230°.

Nitril, 2-Methyl-5(bezw. 6)-cyanmethyl-benzimidazol $C_{10}H_9N_3$ = $NC\cdot CH_2\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-4-acetamino-phenylessigsäurenitril mit Eisessig (Maron, Kontórowitsch, Bloch, *B.* **47**, 1349; Bayer & Co., D. R. P. 283448; *C.* **1915** I, 1101; *Frdl.* **12**, 139). — Krystalle (durch Sublimation). F: 206—207° (M., K., Bl.; B. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser; löslich in konz. Mineralsäuren (M., K., Bl.; B. & Co.). — Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure ein x-Nitro-derivat (s. u.) (M., K., Bl.). Liefert beim Kochen mit Natrium und Alkohol 2.5(bezw. 2.6)-Dimethylbenzimidazol, mit Zinkamalgam und verd. Salzsäure [2-Methyl-benzimidazyl-(5 bezw. 6)]-essigsäure (s. o.) (Bl., *C.* **1919** III, 609). — Hydrochlorid. Sehr schwer löslich in Wasser (M., K., Bl.; B. & Co.).

[x-Nitro-2-methyl-benzimidazyl-(5 bezw. 6)]-essigsäurenitril, x-Nitro-2-methyl-5(bezw. 6)-cyanmethyl-benzimidazol $C_{10}H_8O_2N_4 = NC\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit rauchender Salpetersäure bei —5° bis —10° (Maron, Kontórowitsch, Bloch, *B.* **47**, 1350). — Krystalle. F: 215—217°. Löslich in siedendem Wasser, heißem Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Chloroform. Löslich in konz. Mineralsäuren sowie in heißen Alkalien und Ammoniak. — Nitrat. Wasserhaltige Krystalle. Schmilzt wasserhaltig bei 115—116°, wasserfrei bei 174° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

4. ***2-Äthyl-benzimidazol-carbonsäure-(5 bezw. 6)*** $C_{10}H_{10}O_2N_2$, Formel V bezw. VI.

V. $HO_2C\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot C_2H_5$ VI. $HO_2C\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot C_2H_5$

Methylester $C_{11}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3{<}{N \atop NH}{>}C\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-benzoesäuremethylester mit Propionsäure (EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 166). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 141°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol und Essigester). F: 252°. Löslich in Wasser.

4. **β-[3.4-Dihydro-chinazolyl-(2)]-propionsäure** $C_6H_4{<}{CH_2\cdot NH \atop N{=\!=}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H}$ $C_{11}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Lactams (S. 265) mit Barytwasser (GABRIEL, *B.* **45**, 716). — Tafeln (aus Wasser). F: 221—223° (Zers.). Löslich in Säuren und Ammoniak. — Bei der Destillation unter vermindertem Druck bildet sich das Lactam zurück. Bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in heißer alkalischer Lösung entsteht β-[Chinazolyl-(2)]-propionsäure. — $Ba(C_{11}H_{11}O_2N_2)_2 + H_2O$ (bei 100°). Blättchen. Löslich in heißem Wasser. — $C_{11}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Schuppen (aus Alkohol). Sintert bei 200—202°, zersetzt sich gegen 240°.

7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2N_2$.

1. **Chinoxalin-carbonsäure-(6)** $C_9H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. $HO_2C\cdot C_6H_3{<}{N{=}CH \atop N{=}CH}$

Chinoxalin-carbonsäure-(6)-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{15}H_{19}O_2N_3 = N_2C_8H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.4-Diamino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] mit der Natriumdisulfitverbindung des Glyoxals (EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 173). — Öl. Leicht löslich in Chloroform. — $C_{15}H_{19}O_2N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 187°. Leicht löslich in Wasser.

2. Carbonsäuren $C_{10}H_8O_2N_2$.

1. ***4-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)*** $C_{10}H_8O_2N_2 =$ ${C_6H_5\cdot C{-\!-\!-}C\cdot CO_2H \atop HC\cdot NH\cdot N}$ bezw. ${C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H \atop HC{:}N\cdot NH}$ *(S. 134)*. *B.* Beim Verseifen des Äthylesters (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1104). — F: 252—253°.

Äthylester $C_{12}H_{12}O_2N_2 = N_2C_3H_2(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Umsetzen von ω-Nitrostyrol mit Diazoessigester ohne Lösungsmittel oder in Äther oder Ligroin bei gelinder Wärme (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1104). — Tafeln (aus Alkohol). F: 164—165°.

2. ***3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)*** $C_{10}H_8O_2N_2 =$ ${HO_2C\cdot C{-\!-\!-}C\cdot C_6H_5 \atop HC\cdot NH\cdot N}$ bezw. ${HO_2C\cdot C{=\!=}C\cdot C_6H_5 \atop HC{:}N\cdot NH}$.

1.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-o-phenetidid $C_{24}H_{21}O_2N_3 =$ ${C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C{=\!=}C\cdot C_6H_5 \atop HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von α-o-Phenetidinomethylen-benzoylessigsäure-o-phenetidid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 118) mit Phenylhydrazin auf 120° (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1517). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118°.

3. ***5(bezw. 3)-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)*** $C_{10}H_8O_2N_2 =$ ${HC{-\!-\!-}C\cdot CO_2H \atop C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N}$ bezw. ${HC{=\!=}C\cdot CO_2H \atop C_6H_5\cdot C{:}N\cdot NH}$.

1.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{16}H_{12}O_2N_2 =$ ${HC{-\!-\!-\!-}C\cdot CO_2H \atop C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ *(S. 135)*. *B.* Aus 5-Oxo-4-phenylhydrazono-2-phenyl-dihydrofuran (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 262) beim Behandeln mit alkoh. Alkalilauge oder besser beim Erwärmen mit Eisessig-Salzsäure (DIECKMANN, *B.* **47**, 1439). Bei der Oxydation von 1.5-Diphenyl-3-styryl-Δ^2-pyrazolin mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung (STRAUS, *B.* **51**, 1468). — Nadeln (aus Wasser). F: 185° (D.).

4. ***2-Phenyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)*** $C_{10}H_8O_2N_2 =$ ${HO_2C\cdot C{-\!-}N \atop HC\cdot NH}{>}C\cdot C_6H_5$ bezw. ${HO_2C\cdot C\cdot NH \atop HC{-\!-}N}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Anilids (S. 542) mit

verd. Salzsäure auf 145—150° (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 1018). — Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). F: 239° (korr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Gibt in alkal. Lösung mit p-Diazobenzolsulfonsäure eine rote Färbung.

Äthylester $C_{12}H_{12}O_2N_2 = N_2C_3H_2(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Säure (S. 541) mit alkoh. Salzsäure (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 1019). — Nadeln (aus Essigester). F: 189° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Essigester, sehr schwer in Wasser.

Anilid $C_{16}H_{13}ON_3 = N_2C_3H_2(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5) mit Anilin (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 1018). — Nadeln (aus Alkohol). F: 263° (korr.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

5. ***3-Methyl-chinoxalin-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{12}H_{12}O_2N_2 = N_2C_6H_4(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit Acetylglyoxylsäureäthylester und überschüssigem Natriumacetat in verd. Alkohol (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 469). — Nadeln. F: 74°.

6. ***6(oder 7)-Methyl-chinoxalin-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel I oder II.

Amid $C_{10}H_9ON_3 = N_2C_6H_4(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von l-Asparagin mit Natrium-p-toluolsulfonchloramid und Erhitzen der Reaktions-Lösung mit 3.4-Diamino-toluol und Essigsäure (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 90). — Tafeln (aus 90%igem Alkohol). F: 286—287°.

3. Carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_2N_2$.

1. ***β-[Chinazolyl-(2)]-propionsäure*** $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer heißen alkalischen Lösung von β-[3.4-Dihydro-chinazolyl-(2)]-propionsäure (S. 541) mit Kaliumferricyanid (GABRIEL, *B.* **45**, 716). — Nadeln. F: 215—217°. Leicht löslich in Alkalien und verd. Salzsäure.

2. ***3-Äthyl-chinoxalin-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2N_2 = N_2C_6H_4(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Kondensation von Propionylglyoxylsäureäthylester mit o-Phenylendiamin (WAHL, DOLL, *C. r.* **154**, 1239; *Bl.* [4] **13**, 469). — Nadeln. F: 64°.

4. 3-Propyl-chinoxalin-carbonsäure-(2) $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2N_2 = N_2C_6H_4(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Kondensation von Butyrylglyoxylsäureäthylester mit o-Phenylendiamin (WAHL, *C. r.* **152**, 98; *A. ch.* [8] **23**, 555). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 63—64°.

5. 3-Butyl-chinoxalin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Bei der Kondensation von n-Valerylglyoxylsäureäthylester mit o-Phenylendiamin und nachfolgenden Verseifung mit alkoh. Kalilauge (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 470). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 86°.

6. [2.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-[3.5-dimethyl-4-carboxy-pyrroleninyliden-(2)]-methan, 2.5.3'.5'-Tetramethyl-pyrromethen-(3.2')-carbonsäure-(4')[1] $C_{14}H_{16}O_2N_2$ =

HC——C——CH═C·N:C·CH₃
CH₃·C·NH·C·CH₃   CH₃·C═C·CO₂H

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 45.

[2.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrroleninyliden-(2)]-methan, 2.5.3'.5'-Tetramethyl-pyrromethen-(3.2')-carbonsäure-(4')-äthylester[1]) $C_{16}H_{20}O_2N_2$ = HC——C——CH═C·N:C·CH₃ / CH₃·C·NH·C·CH₃ CH₃·C═C·CO₂·C₂H₅. *B.* Bei der Kondensation von 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) mit 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester in konz. Salzsäure (Piloty, Krannich, Will, *B.* 47, 2541). — $C_{16}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Hellorangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Schwer löslich in Wasser.

8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

[Indeno-1'.2':3.4-pyrazol]-carbonsäure-(5), 3.4(CH₂)-Benzylen-pyrazol-carbonsäure-(5) $C_{11}H_8O_2N_2$, Formel I bezw. II (R = H). *B.* Beim Verseifen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (Ruhemann, *Soc.* **101**, 1737). — Krystalle. F: 310° (Zers.). Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in siedendem Wasser.

I. [C₆H₄]·CH₂·C——C·CO₂H / C·NR·N II. [C₆H₄]·CH₂·C═C·CO₂H / C═N·NR

Äthylester $C_{13}H_{12}O_2N_2 = N_2C_{10}H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von „Hydrindonoxalsäureäthylester" (Ergw. Bd. X, S. 398) mit Hydrazinhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Ruhemann, *Soc.* **101**, 1737). — Prismen (aus Alkohol). F: 174°.

2 (oder 1)-Phenyl-3.4 (CH₂)-benzylen-pyrazol-carbonsäure-(5) $C_{17}H_{12}O_2N_2$, Formel I bezw. II (R = C_6H_5). Zur Konstitution vgl. Leuchs, Kowalski, *B.* **58** [1925], 2289, 2827. — *B.* Aus „Hydrindonoxalsäure" (Ergw. Bd. X, S. 398) und Phenylhydrazin in verd. Salzsäure (Ruhemann, *Soc.* **101**, 1737). Beim Erwärmen des Äthylesters mit verd. Kalilauge (R., *Soc.* **101**, 1736). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 250° bis 251° (Zers.); schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht in Äther, leicht in heißem verdünntem Alkohol (R.). — $AgC_{17}H_{11}O_2N_2$. Unlöslich in Wasser (R.). Lichtbeständig.

Äthylester $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N_2C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von „Hydrindonoxalsäureäthylester" mit Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (R., *Soc.* **101**, 1736). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117—118° (R.), 126—127° (L., K.). Leicht löslich in Alkohol (R.).

9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2N_2$.

1. Perimidin-carbonsäure-(2) $C_{12}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CO₂H / C / N NH / Naphthalinring]

1-[2.4-Dinitro-phenyl]-perimidin-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{14}O_6N_4 = C_{10}H_6<_{N[C_6H_3(NO_2)_2]}^{N}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) mit Oxalsäurediäthylester im Rohr auf 100°, neben [8-(2.4-Dinitro-anilino)-naphthyl-(1)]-oxamidsäureäthylester (Sachs, Forster, *B.* **44**, 1745). — Rote Krystalle (aus Essigester). F: ca. 170°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

2. β-[Perimidyl-(2)]-propionsäure $C_{14}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH₂·CH₂·CO₂H / C / N NH / Naphthalinring]

β-[1-(2.4-Dinitro-phenyl)-perimidyl-(2)]-propionsäure (?) $C_{20}H_{14}O_6N_4 = C_{10}H_6<_{N[C_6H_3(NO_2)_2]}^{N}>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$(?). *B.* Bei mehrstündigem Kochen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) mit Bernsteinsäureanhydrid in Eisessig (Sachs, Forster, *B.* **44**, 1746). — Gelbe Krystalle mit ½ C_6H_6 (aus Benzol + Chloroform), rote Krystalle (aus Alkohol). F: 227°.

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 45.

Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer oder unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe.

3. **2-[1.2.3.4-Tetrahydro-chinazolyl-(2)]-benzoesäure** $C_{15}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.3(CO)-Benzoylen-3.4-dihydro-chinazolin (S. 277) bezw. 2-[3.4-Dihydro-chinazolyl-(2)]-benzoesäure (s. u.) mit Natriumamalgam in verd. Kalilauge (GABRIEL, *B.* **45**, 720). — Gelbliche Krystalle mit 1 H_2O. Sintert von ca. 137—140° an; F: 205—206°. Löslich in Salzsäure, Alkalien und Ammoniak. Geht beim Erhitzen auf 100° oder beim Destillieren unter vermindertem Druck in 2.3(CO)-Benzoylen-1.2.3.4-tetrahydrochinazolin (S. 275) über.

(Formel: C_6H_4-Ring mit CH_2—NH und NH—$CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$)

10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2N_2$.

1. Carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_2N_2$.

1. *2-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure* $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{NH}{}}>C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (*S. 144*). F: 277—278° (LIEB, *M.* **39**, 874).

2. *4-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure* $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{NH}{}}>C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (*S. 146*). *B.* Aus Terephthalaldehydsäure und o-Phenylendiamin in Alkohol (SIMONIS, *B.* **45**, 1591). — Gelbe Schuppen mit 1 H_2O. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

3. *3 (oder 2)-Methyl-5.6-benzo-chinoxalin-carbonsäure-(2 oder 3)* $C_{14}H_{10}O_2N_2$, Formel I oder II.

(Formel I: Naphthochinoxalin mit $\cdot CH_3$ und $\cdot CO_2H$; Formel II: mit $\cdot CO_2H$ und $\cdot CH_3$)

Äthylester $C_{16}H_{14}O_2N_2 = N_2C_{12}H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Acetylglyoxylsäureäthylester mit Naphthylendiamin-(1.2) in verd. Alkohol (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 469). — Nadeln. F: 113—114°.

2. Carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_2N_2$.

1. *2-[3.4-Dihydro-chinazolyl-(2)]-benzoesäure* $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\overset{CH_2\cdot NH}{\underset{N=C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H}{}}$. *B.* Das Kalium- bezw. Bariumsalz entsteht beim Erwärmen von 2.3(CO)-Benzoylen-3.4-dihydro-chinazolin mit Kalilauge oder Barytwasser (GABRIEL, *B.* **45**, 718). — Beim Versuch, die freie Säure aus ihren Salzen zu isolieren, erhält man das Ausgangsmaterial zurück. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid 2-[Chinazolyl-(2)]-benzoesäure, beim Behandeln mit Natriumamalgam und Kalilauge 2-[1.2.3.4-Tetrahydro-chinazolyl-(2)]-benzoesäure. — $Ba(C_{15}H_{11}O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $C_{15}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus verd. Ammoniak mit Salzsäure gefällt). Zersetzt sich von ca. 220° an.

2. *[2-Phenyl-benzimidazyl-(5 bezw. 6)]-essigsäure* $C_{15}H_{12}O_2N_2$, Formel III bezw. IV.

(III. $HO_2C\cdot CH_2\cdot$-Benzimidazol-Ring mit N und NH, $C\cdot C_6H_5$; IV. $HO_2C\cdot CH_2\cdot$-Ring mit NH und N, $C\cdot C_6H_5$)

Nitril, 5 (bezw. 6)-Cyanmethyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{15}H_{11}N_3 = N_2C_7H_4(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei längerem Kochen von 3-Amino-4-benzamino-phenylessigsäurenitril mit Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 283448; *C.* **1915** I, 1101; *Frdl.* **12**, 139). — F: 98—99°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

3. 3 (oder 2)-Propyl-5.6-benzo-chinoxalin-carbonsäure-(2 oder 3)

$C_{16}H_{14}O_2N_2$, Formel V oder VI.

(V. Naphthochinoxalin mit $\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ und $\cdot CO_2H$; VI. mit $\cdot CO_2H$ und $\cdot CH_2\cdot C_2H_5$)

Äthylester $C_{18}H_{18}O_2N_2 = N_2C_{12}H_6(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyrylglyoxylsäureäthylester und Naphthylendiamin-(1.2) (Wahl, Doll, *C. r.* **154**, 1239; *Bl.* [4] **13**, 470). — F: 83—84°.

4. 3 (oder 2)-n-Hexyl-5.6-benzo-chinoxalin-carbonsäure-(2 oder 3) $C_{19}H_{20}O_2N_2$, Formel I oder II.

I. [Formel: $\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$, $\cdot CO_2H$] II. [Formel: $\cdot CO_2H$, $\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$]

Äthylester $C_{21}H_{24}O_2N_2 = N_2C_{12}H_6(CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.β-Dioxopelargonsäure-äthylester und Naphthylendiamin-(1.2) (Wahl, Doll, *C. r.* **154**, 1239; *Bl.* [4] **13**, 470). — F: 64—65°.

11. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_2N_2$.

Carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_2N_2$.

1. ***2-[Chinazolyl-(2)]-benzoesäure*** $C_{15}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Oxydieren von 2-[3.4-Dihydro-chinazolyl-(2)]-benzoesäure (S. 544) mit Kaliumferricyanid in Kalilauge (Gabriel, *B.* **45**, 719). — Nadeln und Tafeln (aus Eisessig). F: 208—209°. Leicht löslich in Ammoniak und Salzsäure.

[Formel: $\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$]

2. ***3-Phenyl-chinoxalin-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $\cdot C_6H_5$, $\cdot CO_2H$]

Methylester $C_{16}H_{12}O_2N_2 = N_2C_8H_4(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus Benzoylglyoxylsäuremethylester und o-Phenylendiamin (Wahl, Doll, *Bl.* [4] **13**, 470). — Nadeln. F: 62—63°.

Propylester $C_{18}H_{16}O_2N_2 = N_2C_8H_4(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.) (Wahl, Doll, *Bl.* [4] **13**, 470). — Krystalle. F: 72—73°.

Isobutylester $C_{19}H_{18}O_2N_2 = N_2C_8H_4(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.) (Wahl, Doll, *Bl.* [4] **13**, 470). — Nadeln. F: 71°.

12. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_2N_2$.

1. [Indolo-3'.2':2.3-chinolin]-carbonsäure-(4), Chindolincarbonsäure $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Indigo beim Erhitzen mit Zinkstaub und Barytwasser auf 180° (Schützenberger, *C. r.* **85**, 147; *J.* **1877**, 511) oder mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung auf 175—180° (Giraud, *C. r.* **89**, 104, 105; *J.* **1879**, 472; **1880**, 586; vgl. Fichter, Rohner, *B.* **43**, 3490; BASF bei Noelting, Steuer, *B.* **43**, 3512). Aus Indoxyl und Isatin in alkal. Lösung (BASF). — Liefert beim Erhitzen für sich (G.), mit Zinkstaub (Sch.; G.) oder mit Kalilauge und Zinkstaub (F., R.) oder beim Behandeln mit Natriumamalgam und sehr verd. Natronlauge (G.) Chindolin (S. 74).

[Formel: HO_2C, NH, N]

2. 4-Methyl-2.6-diphenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5) $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (Asahina, Kuroda, *B.* **47**, 1817). — Blättchen (aus Alkohol). F: 207—209° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der trocknen Destillation 4-Methyl-2.6-diphenylpyrimidin (S. 76).

[Formel: CH_3, HO_2C, C_6H_5, C_6H_5]

Äthylester $C_{20}H_{18}O_2N_2 = N_2C_4(CH_3)(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Oxydieren der Verbindung $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 120)

[1]) Im Original irrtümlich als Äthylester bezeichnet.

mit Kaliumpermanganat in Aceton (ASAHINA, KURODA, *B.* 47, 1817). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; löslich in starker Salzsäure.

13. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_2N_2$.

1. Carbonsäuren $C_{18}H_{12}O_2N_2$.

1. *2-[2-Carboxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol], 2-[Naphtho-1'.2':4.5-imidazyl-(2)]-benzoesäure* $C_{18}H_{12}O_2N_2$, Formel I bezw. II (*S. 152*). *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Naphthylendiamin-(1.2) auf 160—170°,

I. (Formel: Naphtho-imidazol mit N, NH und $C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$) II. (Formel: Naphtho-imidazol mit NH, N und $C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$)

zuletzt auf 210° (LIEB, *M.* 39, 893). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 304—305° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol; leicht löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak. — Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in 1(CO).2-Benzoylen-[naphtho-1'.2' (oder 2'.1'):4.5-imidazol] (S. 283) über.

2. *2-[Perimidyl-(2)]-benzoesäure* $C_{18}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $C_6H_4 \cdot CO_2H$ an C zwischen N und NH des Perimidins)

2-[1-(2.4-Dinitro-phenyl)-perimidyl-(2)]-benzoesäure $C_{24}H_{14}O_6N_4 = C_{10}H_6{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N[C_6H_3(NO_2)_2]}}{>}C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig (SACHS, FORSTER, *B.* 44, 1746). — Gelbe Krystalle. F: 297°. Löslich in Eisessig (1:140), Pyridin und Anilin, sonst sehr schwer löslich. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe, die beim Erhitzen in Dunkelrot umschlägt. — Liefert beim Reduzieren mit Zinkstaub und Eisessig eine Aminoverbindung, die nicht bis 340° schmilzt und deren Pikrat bei 220° schmilzt.

2. 3-[Chinolyl-(2)]-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(2) $C_{19}H_{14}O_2N_2$, Formel III.

III. (Formel: CH=C, NH, $CH \cdot CO_2H$, Chinolyl mit N) IV. (Formel: CH=C, N, $CH \cdot CN$, $CO \cdot C_6H_5$, Chinolyl mit N)

1-Benzoyl-2-cyan-3-[chinolyl-(2)]-1.2-dihydro-chinolin $C_{26}H_{17}ON_3$, Formel IV. *B.* Aus Dichinolyl-(2.3') bei Behandlung mit wäßr. Kaliumcyanid-Lösung und Benzoylchlorid (IHNATOWICZ, NIEMENTOWSKI, *B.* 52, 186). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; die Lösungen in diesen Lösungsmitteln sind farblos. Löst sich sehr leicht in Pentachloräthan mit gelber Farbe und gelber Fluorescenz; unlöslich in Wasser. Unlöslich in kalten Alkalilaugen, Ammoniak und verd. Säuren. — Gibt mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur Benzaldehyd und 3-[Chinolyl-(2)]-chinolin-carbonsäure-(2) (S. 547).

3. 6.1'(oder 6.8')-Dimethyl-7'(oder 2')-isopropyl-[phenanthreno-9'.10':3.4-pyridazin]-carbonsäure-(5) $C_{22}H_{20}O_2N_2$, Formel V oder VI.

V. (Formel: CH_3, CO_2H, CH_3, N, N, $CH(CH_3)_2$) VI. (Formel: $CH(CH_3)_2$, CO_2H, CH_3, N, N, CH_3)

Äthylester $C_{24}H_{24}O_2N_2 = N_2C_{16}H_6(CH_3)_2[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Retoxylenacetessigester (Ergw. Bd. X, S. 408) mit 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung und Eisessig auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, KHUDADAD, *Ar.* 251, 700). — Rote Kryställchen (aus Benzol + Alkohol). Bräunt sich bei 190°; F: 200—205° (Zers.). Löslich in Benzol und Essigester, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther.

14. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_2N_2$.

Carbonsäuren $C_{19}H_{12}O_2N_2$.

1. *3(oder 2)-Phenyl-5.6-benzo-chinoxalin-carbonsäure-(2 oder 3)* $C_{19}H_{12}O_2N_2$, Formel I oder II.

I. (Formel: N, $\cdot C_6H_5$, $\cdot CO_2H$) II. (Formel: N, $\cdot CO_2H$, $\cdot C_6H_5$)

Äthylester $C_{21}H_{16}O_2N_2 = N_2C_{12}H_6(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylglyoxylsäure-äthylester und Naphthylendiamin-(1.2) (Wahl, Doll, *Bl.* [4] **13**, 470). — Nadeln. F: 146°.

2. *3-[Chinolyl-(2)]-chinolin-carbonsäure-(2), Dichinolyl-(2.3')-carbonsäure-(2')* $C_{19}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1-Benzoyl-2-cyan-3-[chinolyl-(2)]-1.2-dihydro-chinolin (S. 546) mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (Ihnatowicz, Niementowski, *B.* **52**, 187). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 192° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Chloroform und Xylol, leicht in Eisessig, sehr leicht in Nitrobenzol; die Lösungen sind farblos. Löst sich schwer in Pentachloräthan mit bräunlichgelber Farbe. Löslich in Alkalilaugen, Ammoniak und verd. Säuren. — Wird im Sonnenlicht rot. Geht bei längerem Erhitzen bereits einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes in Dichinolyl-(2.3') über. — $AgC_{19}H_{11}O_2N_2$. Grauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

(Formel: N, N, $\cdot CO_2H$)

15. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_2N_2$.

2.3-Diphenyl-chinoxalin-carbonsäure-(6) $C_{21}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $HO_2C\cdot$, N, N, $\cdot C_6H_5$, $\cdot C_6H_5$)

Nitril, 2.3-Diphenyl-6-cyan-chinoxalin $C_{21}H_{13}N_3 = N_2C_8H_3(C_6H_5)_2\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-benzonitril mit Benzil in Alkohol (Borsche, Stackmann, Makaroff-Semljanski, *B.* **49**, 2233). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 179—180°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

16. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_2N_2$.

2.4.6-Triphenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5) $C_{23}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (Asahina, Kuroda, *B.* **47**, 1819). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229°. — Gibt bei der Destillation 2.4.6-Triphenyl-pyrimidin.

(Formel: C_6H_5, $HO_2C\cdot$, N, $C_6H_5\cdot$, N, $\cdot C_6H_5$)

Äthylester $C_{25}H_{20}O_2N_2 = N_2C_4(C_6H_5)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht beim Oxydieren der beiden Formen des β-[(α-Benzalamino-benzyl)-amino]-β-phenyl-acrylsäureäthylesters (Ergw. Bd. X, S. 320) mit Kaliumpermanganat in Aceton (Asahina, Kuroda, *B.* **47**, 1819). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4N_2$.

1. **Diazomethandicarbonsäure, Diazomalonsäure** $C_3H_2O_4N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\!\!>C(CO_2H)_2$. Derivate der Diazomalonsäure s. *Hptw. Bd. XXV, S. 157, 158* und Ergw. Bd. III/IV, S. 268, 269.

2. **Diazobernsteinsäure** $C_4H_4O_4N_2 = \overset{N}{\underset{N}{\|}}\!>C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Derivate der Diazobernsteinsäure s. *Hptw. Bd. XXV, S. 158, 159* und Ergw. Bd. III/IV, S. 273, 274.

3. **N.N′-Äthylen-[1.4-diamino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)]**

$$C_{10}H_{16}O_4N_2 = HO_2C\cdot C\begin{matrix}\diagup CH_2 \text{———} CH_2 \diagdown \\ \text{—}NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\text{—} \\ \diagdown CH_2 \text{———} CH_2 \diagup\end{matrix}C\cdot CO_2H.$$

Dinitril, N.N′-Äthylen-[1.4-diamino-1.4-dicyan-cyclohexan] $C_{10}H_{14}N_4 =$ $NC\cdot C\begin{matrix}\diagup CH_2 \text{———} CH_2 \diagdown \\ \text{—}NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\text{—} \\ \diagdown CH_2 \text{———} CH_2 \diagup\end{matrix}C\cdot CN$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 310.

2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4N_2$.

1. **Imidazol-dicarbonsäure-(4.5)** $C_5H_4O_4N_2 = \begin{matrix}HO_2C\cdot C\text{—}N \\ HO_2C\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\end{matrix}\!>CH$ *(S. 163)*. *B.* Aus dem Dinitrat der d-Weinsäure, wäßr. Ammoniak und 40%iger Formaldehyd-Lösung unterhalb 10° (Fargher, Pyman, *Soc.* **115**, 227). — F: 288° (korr.; Zers.). Löslich in etwa 800 Tln. siedendem Wasser oder 2000 Tln. kaltem Wasser; schwer löslich in Pyridin, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Mineralsäuren. — Liefert mit p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Natronlauge [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[imidazol-dicarbonsäure-(4.5)] (F., P., *Soc.* **115**, 225, 258). — $NaC_5H_3O_4N_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leicht in Natronlauge. — $Na_2C_5H_2O_4N_2$. Körniger Niederschlag. Wurde nicht rein erhalten.

2. **Dicarbonsäuren** $C_6H_6O_4N_2$.

1. ***5(bezw. 3)-Methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4 bezw. 4.5)*** $C_6H_6O_4N_2 =$
$\begin{matrix}HO_2C\cdot C\text{——}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N}\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO_2C\cdot C\text{==}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}H\end{matrix}$.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5) $C_{12}H_{10}O_4N_2 = \begin{matrix}HO_2C\cdot C\text{==}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}\cdot C_6H_5\end{matrix}$ *(S. 164)*. *B.* Entsteht beim Oxydieren von 1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (Benary, *B.* **43**, 1067) oder 1-Phenyl-3-methyl-5-acetonyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (B., *B.* **43**, 1074) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad. Beim Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-5-cyan-pyrazol-carbonsäure-(4) (s. u.) mit verd. Natronlauge (B., Silberstrom, *B.* **52**, 1613). — F: 201° (B.).

1-Phenyl-3-methyl-5-cyan-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{12}H_9O_2N_3 = \begin{matrix}HO_2C\cdot C\text{==}C\cdot CN \\ CH_3\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-5-cyan-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (Benary, Silberstrom, *B.* **52**, 1612). — Nadeln (aus Eisessig). F: 250—251°. — $AgC_{12}H_8O_2N_3$. Niederschlag.

1-Phenyl-3-methyl-5-cyan-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{14}H_{13}O_2N_3 = \begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{==}C\cdot CN \\ CH_3\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 5-Oximino-4-phenylhydrazono-2-methyl-4.5-dihydro-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 512) mit wenig rauchender Salzsäure (Benary, Silberstrom, *B.* **52**, 1612). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88—89°. Ziemlich leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5)-phenylhydrazid-(5) $C_{18}H_{16}O_3N_4 = \begin{matrix}HO_2C\cdot C\text{==}C\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. Benary, Schmidt, *B.* **54** [1921], 2159. — *B.* Bei längerem Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5)-äthylester-(4)-phenylhydrazid-(5) (S. 549) mit 1n-Natronlauge (B., Reiter, Soenderop, *B.* **50**, 80). — Krystalle (aus Alkohol). F: 253° (B., R., Soe.). Löslich in Alkohol,

schwer löslich in Aceton, unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die auf Zusatz von Ferrichlorid in Violett übergeht (B., R., SOE.). — $C_{18}H_{16}O_3N_4 + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$. Nadeln (aus Aceton). F: 129° (B., R., SOE.).

1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5)-äthylester-(4)-phenylhydrazid-(5) $C_{20}H_{20}O_3N_4 =$ $\begin{array}{l} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C{=\!=}C \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ CH_3 \cdot C:N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$ [1]. Zur Konstitution vgl. BENARY, SCHMIDT, *B.* 54 [1921], 2159. — *B.* Beim Kochen von β-Amino-α-äthoxalyl-crotonsäureäthylester mit Phenylhydrazin in Alkohol (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* 50, 80). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147° (B., R., SOE.). Löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (B., R., SOE.).

2. *2-Methyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5)* $C_6H_6O_4N_2 =$ $\begin{array}{l} HO_2C \cdot C{-}N \\ HO_2C \cdot C \cdot NH \end{array} \!\!>\! C \cdot CH_3$ *(S. 165)*. *B.* {Aus dem Dinitrat ... (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 24, 529}; vgl. a. FARGHER, PYMAN, *Soc.* 115, 229). — Gibt mit dem Natriumsalz der p-Diazobenzolsulfonsäure in Soda-Lösung eine rote Färbung (F., P.).

3. Dicarbonsäuren $C_7H_8O_4N_2$.

1. *Δ²-Pyrazolin-carbonsäure-(5)-[β-acrylsäure]-(3)* $C_7H_8O_4N_2 =$ $\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H_2C{-}CH \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot CH:CH \cdot C:N \cdot NH \end{array}$.

1-Phenyl-Δ²-pyrazolin-carbonsäure-(5)-[β-acrylsäure]-(3) $C_{13}H_{12}O_4N_2 =$ $\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H_2C{-}CH \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot CH:CH \cdot C:N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen des Diäthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (STRAUS, *B.* 51, 1474). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204° (Zers.).

Dimethylester $C_{15}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N_2C_3H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxo-pentadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester mit Phenylhydrazin in Benzol (STRAUS, *B.* 51, 1473). — Gelbe Blättchen (aus Essigester). F: 153°. Fluoresciert beim Bestrahlen mit Sonnenlicht und mit Röntgenstrahlen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb und wird beim Versetzen mit Ferrichlorid dunkelblau.

Diäthylester $C_{17}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N_2C_3H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxo-pentadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.5)-diäthylester mit Phenylhydrazin in Benzol (STRAUS, *B.* 51, 1474). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 92,5°. Fluoresciert beim Bestrahlen mit Sonnenlicht und mit Röntgenlicht.

2. *β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-methylmalonsäure* $C_7H_8O_4N_2 =$ $\begin{array}{l} (HO_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot C{-}N \\ \qquad\qquad\quad HC \cdot NH \end{array} \!\!>\! CH$ bezw. $\begin{array}{l} (HO_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH \\ \qquad\qquad\quad HC{-}N \end{array} \!\!>\! CH$. *B.* Entsteht neben β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure beim Kochen von β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-methylmalonsäure-diäthylester (s. u.) mit überschüssigem Barytwasser (PYMAN, *Soc.* 99, 1391). — Tafeln (aus Wasser). F: 180° (korr.; Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Beim Schmelzen entsteht β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure.

β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-methylmalonsäure-diäthylester $C_{11}H_{16}O_4N_2 = N_2C_3H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol salzsaurem 4(bezw. 5)-Chlormethyl-imidazol (S. 24) und 2 Mol Natriummalonsäurediäthylester in Alkohol (PYMAN, *Soc.* 99, 1390). — Gelbes Öl. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln. Schmilzt zwischen 50° und 70°. Leicht löslich in Wasser, Alkchol und Aceton. — Saures Oxalat $C_{11}H_{16}O_4N_2 + C_2H_2O_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 155—158° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

α-Chlor-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-methylmalonsäure-diäthylester $C_{11}H_{15}O_4N_2Cl = N_2C_3H_3 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 4(bezw. 5)-Chlormethyl-

[1]) Diese Verbindung wurde von BENARY, REITER, SOENDEROP (*B.* 50, 67) als 1-Phenyl-4-[α-phenylhydrazono-äthyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester oder 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-[glyoxylsäureäthylesterphenylhydrazon]-(4) formuliert.

imidazol mit Chlormalonsäurediäthylester und Natriumäthylat-Lösung (PYMAN, *Soc.* **99**, 1392). — Zähes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure α-Chlor-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure. Beim Kochen mit Natronlauge wird Ammoniak abgespalten. — $C_{11}H_{15}O_4N_2Cl + HCl$. Tafeln (aus Aceton). F: 148—149° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aceton. — Saures Oxalat $4C_{11}H_{15}O_4N_2Cl + 3C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 176° (korr.; Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

α - Chlor - β - [imidazyl - (4 bezw. 5)] - methylmalonsäure - diamid $C_7H_9O_2N_4Cl = N_2C_3H_3 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus salzsaurem α-Chlor-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-methylmalonsäure-diäthylester und wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur (PYMAN, *Soc.* **99**, 1401). — Amorph. — $C_7H_9O_2N_4Cl + HCl$. Gelbliche Nadeln. Wird bei 240° dunkel und zersetzt sich bei 245°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3. ***2-Äthyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5)*** $C_7H_8O_4N_2$ = $\begin{array}{l}HO_2C\cdot C—N \\ HO_2C\cdot C\cdot NH\end{array}\!\!>C\cdot C_2H_5$ *(S. 166)*. *B.* {Aus dem Dinitrat ... (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **24**, 536)}; vgl. a. FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 231). — F: 259° (korr.; Zers.).

4. **3(bezw.5)-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-[β-propionsäure]-(5 bezw. 3)** $C_8H_{10}O_4N_2$ = $\begin{array}{l}HO_2C\cdot C——C\cdot CH_3 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C:N\cdot NH\end{array}$.

3 (bezw. 5) - Methyl - pyrazol - [carbonsäure - (4) - äthylester] - [β - propionsäure] - (5 bezw. 3) $C_{10}H_{14}O_4N_2$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C——C\cdot CH_3 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C:N\cdot NH\end{array}$. *B.* Durch Einw. von Hydrazin oder Semicarbazid auf α-[β-Carboxy-propionyl]-acetessigsäure-äthylester (SCHEIBER, *B.* **44**, 2426). — Krystalle mit $2H_2O$. F: 118°.

1 - Phenyl - 3 (oder 5) - methyl - pyrazol - [carbonsäure-(4)-äthylester]-[β-propionsäure]-(5 oder 3) $C_{16}H_{18}O_4N_2$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C——C\cdot CH_3 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ oder $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Bei Einw. von 3 Mol Phenylhydrazin auf 1 Mol α-[β-Carboxy-propionyl]-acetessigsäureäthylester in Eisessig bei Zimmertemperatur (SCHEIBER, *B.* **44**, 2425). — Krystalle. F: 143°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Soda-Lösung.

5. **α-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-pentan-β.γ-dicarbonsäure, α-[Imidazyl-(4 bezw. 5)-methyl]-α'-äthyl-bernsteinsäure** $C_{10}H_{14}O_4N_2$ = $C_2H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot \begin{array}{l}C—N \\ HC\cdot NH\end{array}\!\!>CH$ bezw. $C_2H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot \begin{array}{l}C\cdot NH \\ HC—N\end{array}\!\!>CH$. *B.* Beim Kochen von α-[Imidazyl-(4 bezw. 5)-methyl]-α'-äthyl-α-cyan-bernsteinsäurediäthylester (S. 557) mit konz. Salzsäure (PYMAN, *Soc.* **101**, 539). — Nadeln (aus Wasser). F: 236° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_3H_3N_2$. *B.* Beim Kochen der Säure (s. o.) mit alkoh. Salzsäure (PYMAN, *Soc.* **101**, 540). — Saures Oxalat $C_{14}H_{22}O_4N_2 + C_2H_2O_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 137—139° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser

3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4N_2$.

1. **Pyridazin-dicarbonsäure-(4.5)** $C_6H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 167)*. *B.* Beim Oxydieren von 5-[4-Oxy-phenyl]-pyridazin-carbonsäure-(4) mit Kaliumpermanganat in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (STOERMER, GAUS, *B.* **45**, 3112). — Prismen (aus Wasser). F: 209—210° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in siedendem Wasser; fast unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure, löslich in konz. Salzsäure.

[Formel: Pyridazinring mit CO_2H, HO_2C, N, N]

2. Dicarbonsäuren $C_7H_6O_4N_2$.

1. ***5-Methyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_7H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Oxydieren von 2-Methyl-chinoxalin mit Kaliumpermanganat in Kalilauge auf dem Wasserbad (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3086). — Krystalle (aus Wasser). F: 196°. Leicht löslich in Wasser. — $CuC_7H_4O_4N_2 + H_2O$. Hellblaue Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $Ag_2C_7H_4O_4N_2$. Niederschlag.

2. ***[Imidazyl-(4 bezw. 5)-methylen]-malonsäure*** $C_7H_6O_4N_2$ = $(HO_2C)_2C:CH\cdot C\text{—}N\text{>}CH$ / $HC\cdot NH$ bezw. $(HO_2C)_2C:CH\cdot C\cdot NH\text{>}CH$ / $HC\text{—}N$. *B.* Beim Erwärmen von Imidazol-aldehyd-(4 bezw. 5) mit Malonsäure in Wasser auf dem Wasserbad (BARGER, DAKIN, *Biochem. J.* **10**, 378). — Prismen (aus Wasser). F: 214° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Essigsäure, sehr schwer in Alkohol und Äther. — Entfärbt Kaliumpermanganat in saurer und alkalischer Lösung. — Nitrat. Krystallinisch. Schwer löslich.

3. Dicarbonsäuren $C_8H_8O_4N_2$.

1. ***3.6-Dimethyl-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5)*** $C_8H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 169*). *B.* Man erwärmt die Kaliumverbindung des 4'-Nitro-3.6-dimethyl-1.4-dihydro-{[cyclopentadieno-(3'.5')]-1'.2':4.5-pyridazins} (S. 40) mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (HALE, *Am. Soc.* **38**, 2541). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 226—228°. Löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin, Chloroform, Aceton und Benzol.

2. ***5.6-Dimethyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_8H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 169*). F: 190° (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3087). — Der Dimethylester ist flüssig.

Diamid $C_8H_{10}O_2N_4 = N_2C_4(CH_3)_2(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von methylalkoholischem Ammoniak auf 5.6-Dimethyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3087). — Nadeln. F: 227°.

4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4N_2$.

4-Phenyl-pyrazolidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{11}H_{12}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot HC\text{——}CH\cdot CO_2H$ / $HO_2C\cdot HC\cdot NH\cdot NH$ (*S. 169*). *B.* Bei der Reduktion von 4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) mit Natriumamalgam in Wasser bei 80—90° (DARAPSKY, *B.* **46**, 865). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen gegen 220°, bei schnellem Erhitzen gegen 226°. 1 g löst sich in ca. 150° cm³ siedendem Wasser. Löslich in verd. Salzsäure. — Bleisalz. Krystallpulver.

5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4N_2$.

1. Apoharmindicarbonsäure, Harminsäure $C_{10}H_8O_4N_2$, Formel I bezw. II (*S. 170*). Geht beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 250—280° in Apoharmincarbonsäure (S. 539), beim Erhitzen auf 330° in Apoharmin (S. 39) über (HASENFRATZ, *C. r.* **154**, 704; *A. ch.* [10] 7 [1927], 191, 192). Liefert beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure unter Druck auf 150—160° Apoharmincarbonsäure, auf 180—200° Isonicotinsäure (O. FISCHER, *B.* 47, 106).

2. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{18}O_4N_2$.

1. ***5.5'-Isopropyliden-bis-[2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)], 5.5'.ms.ms-Tetramethyl-pyrromethan-(2.2')-dicarbonsäure-(4.4')*** [1])

$$C_{15}H_{18}O_4N_2 = \frac{HO_2C\cdot C\text{——}CH\quad HC\text{——}C\cdot CO_2H}{CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C(CH_3)_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3}.$$

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 41.

Diäthylester $C_{19}H_{26}O_4N_2 = [HNC_4H(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)]_2C(CH_3)_2$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in absol. Alkohol bestimmt (H. Fischer, Zimmermann, *H.* **89**, 167). — *B.* Bei kurzem Erhitzen von 2-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Aceton und etwas konz. Salzsäure (F., Z., *H.* **89**, 166). — Krystalle (aus Alkohol). F: 196—197°. — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung in der Wärme eine blaue Färbung.

2. ***2.2'-Methylen-bis-[4.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)], 4.5.4'.5'-Tetramethyl-pyrromethan-(2.2')-dicarbonsäure-(3.3')*** [1] $C_{15}H_{18}O_4N_2$ =

$CH_3\cdot C$——$C\cdot CO_2H$ $HO_2C\cdot C$——$C\cdot CH_3$

$CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}$——$CH_2$——$\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$.

Anhydrid $C_{15}H_{16}O_3N_2$(?). *B.* Aus 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) und Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Salzsäure (Piloty, Stock, Dormann, *B.* **47**, 1129). — Prismen (aus Alkohol). F: 247° (Zers.). Löslich in ca. 300 Tln. Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther. Leicht löslich in Natronlauge. — Einw. von Eisenchlorid in alkoh. Lösung: P., St., D.

3. ***2.2'-Methylen-bis-[3.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)], 3.5.3'.5'-Tetramethyl-pyrromethan-(2.2')-dicarbonsäure-(4.4')*** [1] $C_{15}H_{18}O_4N_2$ =

$HO_2C\cdot C$——$C\cdot CH_3$ $CH_3\cdot C$——$C\cdot CO_2H$

$CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}$——$CH_2$——$\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{19}H_{26}O_4N_2 = [HNC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)]_2CH_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Piloty, Stock, Dormann, *B.* **47**, 1130; P., Krannich, Will, *B.* **47**, 2544). — Prismen. F: 223,5° (P., K., W.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther (P., K., W.). — Liefert beim Behandeln mit Eisenchlorid in siedendem Alkohol oder mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 3.5.3'.5'-Tetramethyl-pyrromethen-(2.2')-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester (P., St., D.; P., K., W.).

4. ***[3.5-Dimethyl-4-carboxy-pyrryl-(2)]-[2.5-dimethyl-4-carboxy-pyrryl-(3)]-methan, 3.5.2'.5'-Tetramethyl-pyrromethan-(2.3')-dicarbonsäure-(4.4')*** [1] $C_{15}H_{18}O_4N_2$ =

$HO_2C\cdot C$——$C\cdot CH_3$ $CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$

$CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}$——$CH_2$——$\overset{\|}{C}$——$\overset{\|}{C}\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{19}H_{26}O_4N_2 = [HNC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)]_2CH_2$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in absol. Alkohol bestimmt (H. Fischer, Bartholomäus, *H.* **87**, 259). — *B.* Bei kurzem Kochen eines Gemisches von 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Formaldehyd in alkoholisch-wäßriger Salzsäure (F., B., *H.* **87**, 258). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder wäßr. Aceton). F: 178° bis 179° (nach vorherigem Sintern). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, schwer in Ligroin. — Die Lösung in Eisessig färbt sich beim Kochen intensiv gelb. Gibt beim Kochen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in saurer Lösung die Ehrlichsche Reaktion.

5. ***3.3'-Methylen-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)], 2.5.2'.5'-Tetramethyl-pyrromethan-(3.3')-dicarbonsäure-(4.4')*** [1] $C_{15}H_{18}O_4N_2$ =

$HO_2C\cdot C$——C——CH_2——C——$C\cdot CO_2H$

$CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$ $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{19}H_{26}O_4N_2 = [HNC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)]_2CH_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (H. Fischer, Bartholomäus, *H.* **87**, 259). — Mikroskopische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 231—232° (nach vorherigem Sintern). Schwer löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton und Essigester, leichter in Eisessig. — Die Lösung in Eisessig färbt sich beim Kochen rötlich. Gibt beim Kochen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in saurer Lösung die Ehrlichsche Reaktion.

3. 5.5'-Äthyliden-bis-[2.4-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)], 3.5.3'.5'.ms-Pentamethyl-pyrromethan-(2.2')-dicarbonsäure-(4.4') [1]

$C_{16}H_{20}O_4N_2$ =

$HO_2C\cdot C$——$C\cdot CH_3$ $CH_3\cdot C$——$C\cdot CO_2H$

$CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}$—$CH(CH_3)$—$\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{20}H_{28}O_4N_2 = [HNC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)]_2CH\cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in absol. Alkohol bestimmt (H. Fischer, Bartholomäus, *H.* **87**, 265). —

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 41.

B. Bei kurzem Kochen von 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Acetaldehyd in alkoholisch-wäßriger Salzsäure (F., B., *H.* 87, 264). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig + Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 2.4-Dimethyl-pyrrol und 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol. — Die Lösung in Eisessig färbt sich beim Kochen intensiv blaurot. Beim Zusatz von etwas Natriumnitrit färbt sich die kalte Lösung in Eisessig vorübergehend rot. Gibt beim Kochen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in saurer Lösung eine blaue Färbung.

6. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4N_2$.

1. Dicarbonsäuren $C_{11}H_8O_4N_2$.

1. ***4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{11}H_8O_4N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \text{——} C\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot C\cdot NH\cdot N \end{array}$ *(S. 173).* Ist gegen Permanganat in Soda-Lösung beständig (Darapsky, *B.* 46, 866). Liefert beim Erwärmen mit Natriumamalgam in Wasser auf 80—90° 4-Phenyl-pyrazolidin-dicarbonsäure-(3.5) (D.).

2. ***2-Phenyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5)*** $C_{11}H_8O_4N_2 = \begin{array}{l} HO_2C\cdot C \text{—} N \\ HO_2C\cdot C\cdot NH \end{array} \!\!> C\cdot C_6H_5$ *(S. 173).* F: 271° (korr.; Zers.). (Fargher, Pyman, *Soc.* 115, 232).

2. [3.5-Dimethyl-4-carboxy-pyrryl-(2)]-[3.5-dimethyl-4-carboxy-pyrroleninyliden-(2)]-methan, 3.5.3'.5'-Tetramethyl-pyrromethen-(2.2')-dicarbonsäure-(4.4')[1] $C_{15}H_{16}O_4N_2 = \begin{array}{l} HO_2C\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \quad\quad CH_3\cdot C \text{==} C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C \text{———} CH \text{===} C\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{array}$.

Diäthylester $C_{19}H_{24}O_4N_2 = N_2C_9H_2(CH_3)_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von 3.5.3'.5'-Tetramethyl-pyrromethan-(2.2')-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester mit Eisenchlorid in siedendem Alkohol oder mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (Piloty, Stock, Dormann, *B.* 47, 1130; P., Krannich, Will, *B.* 47, 2544). — $C_{19}H_{24}O_4N_2 + HCl$. Ziegelrote, blauglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (P., K., W.). Schwer löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol und Äther (P., K., W.).

3. [4.5-Dimethyl-3-(β-carboxy-äthyl)-pyrryl-(2)]-[4.5-dimethyl-3-(β-carboxy-äthyl)-pyrroleninyliden-(2)]-methan, 4.5.4'.5'-Tetramethyl-pyrromethen-(2.2')-di-[β-propionsäure]-(3.3')[1] $C_{19}H_{24}O_4N_2 =$

$\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \quad\quad HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C \text{==} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C \text{————————} CH \text{=========} C\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Hämopyrrolcarbonsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 499) mit Chloroform in alkoh. Kalilauge (Piloty, Stock, Dormann, *B.* 47, 402, 405). Neben α.β-Dioxy-α.β-bis-[4.5-dimethyl-3-(β-carboxy-äthyl)-pyrryl-(2)]-äthylen (?) bei der Einw. von Glyoxal auf Hämopyrrolcarbonsäure in absol. Alkohol bei 40° (P., Krannich, Will, *B.* 47, 2533, 2543). Beim Erhitzen des Hydrochlorids des Dimethylesters (s. u.) mit Natriummethylat-Lösung (H. Fischer, Eismayer, *B.* 47, 2020, 2024). — Rote, grünglänzende Prismen (aus Eisessig + Äther). F: 240° (P., St., D., *B.* 47, 405). Unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform (P., St., D., *B.* 47, 1129), leicht löslich in Eisessig (F., Ei.). Absorptionsspektrum des Hydrochlorids: P., St., D., *B.* 47, 1128. — Liefert beim Schütteln mit Natriumamalgam und Wasser Hämopyrrolcarbonsäure (F., Ei.). — Wirkung auf den tierischen Organismus: F., Ei. — $C_{19}H_{24}O_4N_2 + HCl$. Hellrote, grünglänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser oder 30%igem Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 215° (P., St., D., *B.* 47, 405; F., Ei.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther; ziemlich leicht löslich in verd. Salzsäure (P., St., D., *B.* 47, 405).

Dimethylester $C_{21}H_{28}O_4N_2 = N_2C_9H_2(CH_3)_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (H. Fischer, Eismayer, *B.* 47, 2024). — *B.* Beim Kochen von Hämopyrrolcarbonsäuremethylester mit Formaldehyd in alkoholisch-wäßriger Salzsäure oder mit Glyoxal in absol. Alkohol (F., Ei., *B.* 47, 2022, 2023). — Braungelbe,

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 45.

grünglänzende Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110—112°. — Liefert beim Behandeln mit Bleidioxyd in schwefelsaurer Lösung β-[2.5-Dioxo-4-methyl-pyrrolinyl-(3)]-propionsäure, mit Eisessig + Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid Hämopyrrolcarbonsäure. — $C_{21}H_{28}O_4N_2$ + HCl. Grünrotglänzende Krystalle. Leicht löslich in Chloroform mit roter Farbe, unlöslich in Petroläther. — Pikrat $C_{21}H_{28}O_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). Färbt sich bei 160° dunkel und schmilzt bei 192°.

7. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4N_2$.

2.3-Diphenyl-piperazin-dicarbonsäure-(2.3) $C_{18}H_{18}O_4N_2$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(CO_2H)\cdot C(C_6H_5)(CO_2H)}{CH_2 \text{———————} CH_2}>NH$. *B.* Beim Behandeln des Dinitrils (s. u.) mit mäßig verd. Schwefelsäure (SCHLESINGER, *B.* 47, 2410; Ж. 46, 1596; *C.* 1915 II, 75). — Amorph. Leicht löslich in Alkalilauge. — $CuC_{18}H_{16}O_4N_2$. Hellblau. Unlöslich in Alkohol, löslich in ca. 250 cm³ siedendem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. — $C_{18}H_{18}O_4N_2$ + 2HCl (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln (aus Salzsäure). Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in verd. Säuren.

Dinitril, 2.3-Diphenyl-2.3-dicyan-piperazin $C_{18}H_{16}N_4$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(CN)\cdot C(C_6H_5)(CN)}{CH_2 \text{—————} CH_2}>NH$. *B.* Aus salzsaurem Äthylendiamin, Kaliumcyanid und Benzil in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (SCHLESINGER, *B.* 47, 2409; Ж. 46, 1595; *C.* 1915 II, 75). — Krystalle (aus Methanol). F: 123° (Zers.). — Liefert bei der Einw. von siedendem Alkohol eine Verbindung $C_{20}H_{22}ON_4$ vom Schmelzpunkt 248—249°; bei Einw. von siedendem Methanol bildet sich eine Verbindung $C_{19}H_{20}ON_4$.

8. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4N_2$.

1. 5.5-Diphenyl-Δ^2-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.4) $C_{17}H_{14}O_4N_2$ =

$$\begin{array}{l} HO_2C\cdot HC\text{———}C\cdot CO_2H \\ (C_6H_5)_2C\cdot NH\cdot N \end{array}.$$

Diäthylester $C_{21}H_{22}O_4N_2$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ (C_6H_5)_2C\cdot NH\cdot N \end{array}$. *B.* Aus Fumarsäurediäthylester und Diphenyldiazomethan in absol. Äther (STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, *B.* 49, 1930, 1937). — Tafeln (aus Alkohol). F: 137—138°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Essigester, leichter in kaltem Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen auf 190—200° in Stickstoff und 1.1-Diphenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester.

2. 5.5′-Benzal-bis-[2.4-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)], 3.5.3′.5′-Tetramethyl-ms-phenyl-pyrromethan-(2.2′)-dicarbonsäure-(4.4′) [1])

$$C_{21}H_{22}O_4N_2 = \begin{array}{l} HO_2C\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}.$$

Diäthylester $C_{25}H_{30}O_4N_2$ = $[HNC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)]_2CH\cdot C_6H_5$ (*S. 178*). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig + Jodwasserstoffsäure 2.4-Dimethyl-pyrrol (H. FISCHER, RÖSE, *H.* 82, 401). Beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf ca. 230° bildet sich 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (F., BARTHOLOMÄUS, *H.* 83, 57).

9. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4N_2$.

3.6-Dimethyl-3.6-dihydro-[diindolizino-2′.3′:1.2; 3″.2″:4.5-benzol]-diessigsäure-(3.6) $C_{24}H_{22}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: Pyridinring–N…CH= mit C·C(CH₃)(CH₂·CO₂H)·C= / C·C(CH₃)(CH₂·CO₂H)·C ... =CH–N–Pyridinring]

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 41.

Diäthylester („Dipyrindolacetessigester") $C_{28}H_{30}O_4N_2 =$ $NC_8H_5{<}\begin{array}{l}C(CH_3)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\\ C(CH_3)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\end{array}{>}C_8H_5N$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1081). — *B.* Aus Indolizin und Acetessigester in Alkohol in Gegenwart von konz. Salzsäure (SCH., F., *B.* **46**, 1074, 1081). — Gelbgrüne Nadeln. F: 140°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Eisessig und Essigester.

10. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-44}O_4N_2$.

1. 2.2'-Diphenyl-dichinolyl-(6.6')-dicarbonsäure-(4.4') $C_{32}H_{20}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Brenztraubensäure, Benzaldehyd und Benzidin beim Kochen in alkoh. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 246078; *C.* **1912** I, 1677; *Frdl.* **10**, 1184). — Gelbbraune Krystalle (aus Eisessig) F: 225°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Eisessig.

2. 8.8'-Dimethyl-2.2'-diphenyl-dichinolyl-(6.6')-dicarbonsäure-(4.4') $C_{34}H_{24}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 246078; *C.* **1912** I, 1677; *Frdl.* **10**, 1184). — Gelbes Pulver. Schmilzt noch nicht bei 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

C. Tricarbonsäuren.

1. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6N_2$.

Δ^2-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5) $C_6H_6O_6N_2 = \begin{array}{l}HO_2C\cdot HC\text{——}C\cdot CO_2H\\ HO_2C\cdot HC\cdot NH\cdot N\end{array}$.

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6N_2 = \begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot NH\cdot N\end{array}$ (*S. 182*). *B.* Aus Diazoessigsäureäthylester und Fumarsäurediäthylester unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 47; DARAPSKY, *B.* **48**, 1124). — D^{22}: 1,2073 (C.). Leicht löslich in heißem Benzol und Ligroin (C.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 180—185° in Stickstoff und trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester (Ergw. Bd. IX, S. 426) (D.).

Trianilid $C_{24}H_{21}O_3N_5 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC\text{——}C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N\end{array}$. *B.* Aus Δ^2-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-triazid und Anilin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 57). — Amorph. Schmilzt noch nicht bei 300°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Chloroform.

Tri-p-toluidid $C_{27}H_{27}O_3N_5 = \begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot HC\text{——}C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N\end{array}$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 57). — Amorph.

Trihydrazid $C_6H_{12}O_3N_8 = \begin{array}{l}H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot HC\text{——}C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2\\ H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N\end{array}$. *B.* Aus Δ^2-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester und Hydrazinhydrat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 49). — Pulver. F: 148° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol. — Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — $C_6H_{12}O_3N_8 + 3HCl$. Sehr hygroskopisch und zersetzlich. — $2C_6H_{12}O_3N_8 + 3CdCl_2$. Löslich in Ammoniak. Wird durch heiße Mineralsäuren zersetzt. — $2C_6H_{12}O_3N_8 + 6HCl + 3PtCl_4$. Gelbes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_6H_{12}O_3N_8 + 3C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser.

Tris-isopropylidenhydrazid $C_{15}H_{24}O_3N_8 = \begin{array}{l}(CH_3)_2C{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot HC\text{——}C\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2\\ (CH_3)_2C{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Eindunsten einer Lösung von Δ^2-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-trihydrazid in Aceton im Vakuum (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 55). — Amorph.

Tris-benzalhydrazid $C_{27}H_{24}O_3N_8$ =
$C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$
$C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N$
. *B.* Aus Δ^2-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-trihydrazid und Benzaldehyd in wäßr. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 53). — Schwer löslich in heißem Alkohol.

Tris-[4-nitro-benzalhydrazid] $C_{27}H_{21}O_9N_{11}$ =
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N$
. *B.* Aus Δ^2-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-trihydrazid und 4-Nitro-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 53). — Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Tris-cinnamalhydrazid $C_{33}H_{30}O_3N_8$ =
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N$
. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 54). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Äther).

Tris-salicylalhydrazid $C_{27}H_{24}O_6N_8$ =
$HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$
$HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N$
. Pulver. Färbt sich bei 130° rot und schmilzt bei höherer Temperatur unter Zersetzung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 54). Schwer löslich in heißem Alkohol.

Tris-vanillalhydrazid $C_{30}H_{30}O_9N_8$ =
$(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$
$(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N$
. Gelbes Pulver. F: 139° (Zers.) (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 54). Löslich in Alkohol und Äther.

Tris-[β-acetyl-hydrazid] $C_{12}H_{18}O_6N_8$ =
$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$
$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N$
. *B.* Beim Erwärmen von Δ^2-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-trihydrazid mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 55). — Pulver. F: ca. 140° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform.

Tris-furfurylidenhydrazid $C_{21}H_{18}O_6N_8$ =
$OC_4H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_4H_3O$
$OC_4H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N$
. *B.* Aus Δ^2-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-trihydrazid und Furfurol in wäßrig-alkoholischer Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 55). — Niederschlag. Löslich in Alkohol.

Tris-piperonylidenhydrazid $C_{30}H_{24}O_9N_8$ =
$H_2C<^{O}_{O}>C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$
$H_2C<^{O}_{O}>C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N$
. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 54). — Niederschlag.

Triazid $C_6H_2O_3N_{11}$ = $N_3\cdot OC\cdot HC$——$C\cdot CO\cdot N_3$ / $N_3\cdot OC\cdot HC\cdot NH\cdot N$. *B.* Beim Behandeln von Δ^2-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-trihydrazid mit Natriumnitrit in überschüssiger Salzsäure unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 56). — Öl. Löslich in Äther. — Explodiert beim Erhitzen. Wird durch kaltes Wasser zersetzt.

2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6N_2$.

1. Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5) $C_6H_4O_6N_2$ = $HO_2C\cdot C$——$C\cdot CO_2H$ / $HO_2C\cdot C\cdot NH\cdot N$ *(S. 183)*.
B. Beim Erhitzen von salzsaurem 3.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[pyrazolo-3′.4′:4.5-pyridazin]-carbonsäure-(5′)-hydrazid $HN\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ / $HN\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot N$ (Syst. No. 4173) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—150° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 78, 79). — **Hydrazinsalz** $N_2H_4 + C_6H_4O_6N_2$. Nadeln. Schmilzt oberhalb 325° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser und in Soda-Lösung.

Triäthylester $C_{12}H_{16}O_6N_2 = \frac{C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot NH\cdot N}$ (*S. 183*). *B.* Aus Acetylendicarbonsäure-diäthylester und Diazoessigsäure-äthylester unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 67). — Leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Benzol, schwer in Äther und heißem Wasser.

Triamid $C_6H_7O_3N_5 = \frac{H_2N\cdot OC\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot NH_2}{H_2N\cdot OC\cdot C\cdot NH\cdot N}$. *B.* Beim Behandeln von Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 68). — Krystallinisch. Unlöslich in Alkohol, Äther und kaltem Wasser. — Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Trianilid $C_{24}H_{19}O_3N_5 = \frac{C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot N}$. *B.* Aus Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-triazid und Anilin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 73). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 270°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Trihydrazid $C_6H_{10}O_3N_8 = \frac{H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2}{H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot N}$. *B.* Aus Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester und Hydrazinhydrat in absol. Alkohol unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 69). — Krystallpulver. Schmilzt noch nicht bei 300°. Unlöslich in kaltem Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren, Alkalilauge und Soda-Lösung. — Liefert beim Kochen mit Wasser oder Stehenlassen in konz. Salzsäure 3.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[pyrazolo-3′.4′:4.5-pyridazin]-carbonsäure-(5′)-hydrazid (Syst. No. 4173).

Tris-benzalhydrazid $C_{27}H_{22}O_3N_8 =$
$\frac{C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot N}$. *B.* Aus Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-trihydrazid und Benzaldehyd in verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 69). — Pulver. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol.

Tris-[3-nitro-benzalhydrazid] $C_{27}H_{19}O_9N_{11} =$
$\frac{O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}{O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot N}$. *B.* Aus Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-trihydrazid und 3-Nitro-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 70). — Blaßgelb.

Tris-cinnamalhydrazid $C_{33}H_{28}O_3N_8 =$
$\frac{C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot N}$. *B.* Aus Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-trihydrazid und Zimtaldehyd in wäßr. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 71). — Gelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

Tris-salicylalhydrazid $C_{27}H_{22}O_6N_8 =$
$\frac{HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH}{HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot N}$. *B.* Analog dem Tris-benzalhydrazid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 70). — Gelb. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Triazid $C_6HO_3N_{11} = \frac{N_3\cdot OC\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot N_3}{N_3\cdot OC\cdot C\cdot NH\cdot N}$. *B.* Beim Behandeln von Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5)-trihydrazid mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 72). — Krystallinisch. Löslich in Äther. — Verpufft beim Erhitzen.

2. α-[Imidazyl-(4bezw.5)]-pentan-β.β.γ-tricarbonsäure, α-[Imidazyl-(4bezw.5)-methyl]-α′-äthyl-α-carboxy-bernsteinsäure $C_{11}H_{14}O_6N_2 =$
$C_2H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C\text{—}N\text{>}CH$ / $HC\cdot NH$ bezw.
$C_2H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\text{>}CH$ / $HC\text{—}N$.

Diäthylester-nitril, α-[Imidazyl-(4 bezw. 5)-methyl]-α′-äthyl-α-cyan-bernsteinsäure-diäthylester $C_{15}H_{21}O_4N_3 = C_2H_5\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_3H_3N_2$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 4(bezw. 5)-Chlormethyl-imidazol mit α-Äthyl-α′-cyan-bernsteinsäure-diäthylester in Natriumäthylat-Lösung (PYMAN, *Soc.* **101**, 533, 538). — Prismen (aus Äther). F: 105—106° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Petroläther, schwer

in Äther und Benzol, sehr leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure α-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-pentan-β.γ-dicarbonsäure (S. 550). — Oxalat $C_{15}H_{21}O_4N_3 + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 125—128° (korr.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

3. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6N_2$.

Pyrazintricarbonsäure $C_7H_4O_6N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 183*). *B.* Beim Erwärmen von 2-Äthoxymethyl-chinoxalin mit alkal. Permanganat-Lösung (Bradshaw, Stephen, Weizmann, *Soc.* **107**, 813). — Nadeln (aus Wasser). F: 191° (Zers.). — $Cu_3(C_7HO_6N_2)_2$. Grünes Krystallpulver (aus verd. Methanol).

$HO_2C\cdot$ [Pyrazinring] $\cdot CO_2H$, $\cdot CO_2H$

D. Tetracarbonsäuren.

1. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_8N_2$.

Δ²-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-essigsäure-(5) $C_8H_8O_8N_2$ = $HO_2C\cdot HC$——$C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $HO_2C\cdot C:N\cdot NH$

Tetramethylester $C_{12}H_{16}O_8N_2$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot HC$——$C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot O_2C\cdot C:N\cdot NH$ (*S. 184*). *B.* Ein vorwiegend aus der höherschmelzenden Form bestehendes Gemisch der beiden Diastereoisomeren entsteht beim Erwärmen von Diazobernsteinsäuredimethylester mit Fumarsäuredimethylester auf 60° (Darapsky, *B.* **43**, 1100, 1109; **46**, 221). Die höherschmelzende Form erhält man durch Kochen der Verbindung $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC$——$C<^{CO\cdot NH}_{CH_2\cdot CO}$ / $H_2N\cdot OC\cdot C:N\cdot NH$ (Syst. No. 3942) mit Natronlauge, Behandeln der entstandenen Δ²-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-essigsäure-(5) in methylalkoholischer Lösung mit Diazomethan in Äther und Stehenlassen des Reaktionsprodukts mit Eisessig-Bromwasserstoff (D., *B.* **43**, 1102, 1107).

a) Niedrigerschmelzende Form. F: 103—104° (D., *B.* **43**, 1108).

b) Höherschmelzende Form. F: 154° (D., *B.* **43**, 1108).

2. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_8N_2$.

Bis-[4.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-methylester-(2)-äthylester-(3)] $C_{22}H_{30}O_8N_2$ = $CH_3\cdot C$——$C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)$——$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C(CO_2\cdot CH_3)\cdot C(CO_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$. Eine Verbindung dieser Konstitution liegt vielleicht dem dimeren 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-methylester-(2)-äthylester-(3) (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 527) zugrunde.

E. Oxy-carbonsäuren.

1. Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

1. **4-Oxy-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)** $C_4H_4O_3N_2$ = $HO\cdot C$——$C\cdot CO_2H$ / $HC\cdot NH\cdot N$ bezw. $HO\cdot C$═$C\cdot CO_2H$ / $HC:N\cdot NH$ bezw. desmotrope Oxo-Formen.

1-Phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{11}H_{10}O_3N_2$ = $HO\cdot C$——$C\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Oxo-Form. *B.* Bei der Einw. von kalter 1%iger

Natronlauge auf γ-Chlor-β-oxo-α-phenylhydrazono-buttersäuremethylester (FAVREL, *C. r.* **156**, 1913; vgl. a. CHATTAWAY, LYE, *Pr. Roy. Soc.* Ser. A. **137** [1932], 501 Anm.; *C.* **1933** I, 1611). — Nadeln. F: 85—87° (F.). Löslich in Methanol und Alkohol (F.). Löst sich in verd. Alkalien und heißen konzentrierten Säuren (F.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, die beim Ansäuern verschwindet (F.).

1-Phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{12}H_{12}O_3N_2$ =
$HO\cdot C$———$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
(*vgl. S. 186*). *B.* Beim Behandeln von γ-Chlor-β-oxo-α-phenylhydrazono-buttersäureäthylester mit kalter 1%iger Natronlauge erhielt FAVREL (*C. r.* **156**, 1913) eine Verbindung [blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 258—260°; löslich in verd. Alkalien und heißen konzentrierten Säuren; die alkoh. Lösung gab mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung], die er als 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester auffaßte; vgl. dazu WOLFF, FERTIG, *A.* **313**, 15; CHATTAWAY, LYE, *Pr. Roy. Soc.* Ser. A. **137** [1932], 501 Anm.; *C.* **1933** I, 1611.

1-o-Tolyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{12}H_{12}O_3N_2$ =
$HO\cdot C$———$C\cdot CO_2\cdot CH_3$
$HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$
. *B.* Bei der Einw. von kalter 1%iger Natronlauge auf γ-Chlor-β-oxo-α-o-tolylhydrazono-buttersäuremethylester (FAVREL, *C. r.* **156**, 1913; vgl. a. CHATTAWAY, LYE, *Pr. Roy. Soc.* Ser. A. **137** [1932], 501 Anm.; *C.* **1933** I, 1611). — Krystalle. F: 178° (F.). Leicht löslich in Methanol; löslich in verd. Alkalien und heißen konzentrierten Säuren (F.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, die beim Ansäuern verschwindet (F.).

1-o-Tolyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2$ =
$HO\cdot C$———$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$
. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FAVREL, *C. r.* **156**, 1913; vgl. a. CHATTAWAY, LYE, *Pr. Roy. Soc.* Ser. A. **137** [1932], 501 Anm.; *C.* **1933** I, 1611). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 66—68° (F.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in verd. Alkalien und heißen konzentrierten Säuren (F.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung (F.).

1-p-Tolyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{12}H_{12}O_3N_2$ =
$HO\cdot C$———$C\cdot CO_2\cdot CH_3$
$HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$
. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FAVREL, *C. r.* **156**, 1913; vgl. a. CHATTAWAY, LYE, *Pr. Roy. Soc.* Ser. A. **137** [1932], 501 Anm.; *C.* **1933** I, 1611). — Gelbe Krystalle. F: 218—220° (F.). Löslich in verd. Alkalien und heißen konzentrierten Säuren (F.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung (F.).

1-p-Tolyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2$ =
$HO\cdot C$———$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$
. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FAVREL, *C. r.* **156**, 1913; vgl. a. CHATTAWAY, LYE, *Pr. Roy. Soc.* Ser. A. **137** [1932], 501 Anm.; *C.* **1933** I, 1611). — Gelbliche Nadeln. F: 111—112°. Löslich in verd. Alkalien und heißen konzentrierten Säuren (F.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, die beim Ansäuern verschwindet (F.).

2. [Imidazyl-(4 bezw. 5)]-glykolsäure $C_5H_6O_3N_2$ =

$HO_2C\cdot CH(OH)\cdot C$—$N\diagdown CH$
$HC\cdot NH\diagup$
bezw. $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot C\cdot NH\diagdown CH$.
HC—$N\diagup$

Nitril, Imidazol-aldehyd-(4 bezw. 5)-cyanhydrin $C_5H_5ON_3$ =
$NC\cdot CH(OH)\cdot C$—$N\diagdown CH$
$HC\cdot NH\diagup$
bezw. $NC\cdot CH(OH)\cdot C\cdot NH\diagdown CH$.
HC—$N\diagup$
B. Bei der Einw. von Kaliumcyanid auf Imidazol-aldehyd-(4) in konz. Natriumdisulfit-Lösung (PYMAN, *Soc.* **109**, 197). — Nadeln (aus Wasser). F: 115° (korr.; Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Äther und Chloroform. — Geht beim Erhitzen für sich oder in Lösung in Imidazol-aldehyd-(4) über. Liefert beim Behandeln mit 4%igem Natriumamalgam in kalter, durch Zusatz von verd. Salzsäure möglichst neutral gehaltener Lösung 4-[α-Oxy-β-amino-äthyl]-imidazol.

3. Oxy-carbonsäuren $C_6H_8O_3N_2$.

1. *3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-oxymethyl-pyrazol-carbonsäure-(4)* $C_6H_8O_3N_2$ = $HO_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CH_2\cdot OH$ / $CH_3\cdot C{:}N\cdot NH$ bezw. $HO_2C\cdot C$——$C\cdot CH_2\cdot OH$ / $CH_3\cdot C\cdot NH\cdot N$.

1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = $HO_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CH_2\cdot OH$ / $CH_3\cdot C{:}N\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Lacton OC——C——$C\cdot CH_3$ / $O\cdot CH_2\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ (Syst. No. 4546) beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (Benary, *B.* **43**, 1067). — Nadeln (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 212°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5). Liefert beim Erhitzen auf 250° 1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol.

2. *α-Oxy-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure, β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-milchsäure* $C_6H_8O_3N_2$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C$—$N$ / $HC\cdot NH$ $>CH$ bezw. $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ / HC—N $>CH$.

a) ***Linksdrehende Form*** *(S. 187)*. Liefert beim Erhitzen mit 85—90%iger Schwefelsäure auf 150—180° eine Base $C_{10}H_8N_4$ (s. u.) (Barger, Dakin, *Biochem. J.* **10**, 379). Einw. von siruposer Phosphorsäure bei 220—240°: B., D. Die von Fränkel beim Erhitzen von l-β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-milchsäure mit Bariumhydroxyd gewonnene Verbindung vom Schmelzpunkt 216° konnte nicht erhalten werden (B., D.).

Base $C_{10}H_8N_4$ (vielleicht 5-[Imidazyl-(4)]-benzimidazol, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser oder verd. Alkohol). Verliert bei 150° das Krystallwasser; schmilzt wasserfrei bei 235—238° (Barger, Dakin, *Biochem. J.* **10**, 380). Sublimiert im Vakuum einer Gaede-Pumpe bei 260°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser. Leicht löslich in Salzsäure und Essigsäure.

(Formel: $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CH}{N—C}$ · $C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>CH$)

b) ***Inaktive Form.*** *B.* Beim Behandeln von α-Chlor-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure (F: 198—204°) (S. 535) mit Silberoxyd in heißem Wasser (Pyman, *Soc.* **99**, 1400). — Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 222° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol.

Äthylester $C_8H_{12}O_3N_2 = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der freien Säure mit alkoh. Salzsäure (Fargher, Pyman, *Soc.* **115**, 1020). — Platten (aus Chloroform). F: 118—119° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther. — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in Soda-Lösung eine kirschrote Färbung.

3. *[4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-glykolsäure* $C_6H_8O_3N_2$ = $CH_3\cdot C$—N / $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot C\cdot NH$ $>CH$ bezw. $CH_3\cdot C\cdot NH$ / $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot C$—N $>CH$. *B.* Aus der zugehörigen Methylüthersäure (s. u.) beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (Gerngross, *B.* **45**, 514). Beim Kochen des Natriumsalzes der [4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-glyoxylsäure mit Aluminiumamalgam in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (G.). — Platten und Prismen (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 215°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, fast unlöslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Aceton und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure auf dem Wasserbad [4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-glyoxylsäure und 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol-carbonsäure-(5 bezw. 4). — $C_6H_8O_3N_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser + Aceton). F: 183—184° (Zers.). — $C_6H_8O_3N_2 + HBr$. Spieße (aus Wasser + Aceton). F: 184—185° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton und Äther. — Nitrat. Platten (aus Wasser). Zersetzt sich bei 150°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

Methyläthersäure, [4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-methoxyessigsäure $C_7H_{10}O_3N_2 = N_2C_3H_2(CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 187)*. Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) das Hydrobromid der [4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-glykolsäure (Gerngross, *B.* **45**, 514).

Methylester, [4(bezw.5)-Methyl-imidazyl-(5bezw.4)]-glykolsäuremethylester $C_7H_{10}O_3N_2 = N_2C_3H_2(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Sättigen einer Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes der [4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-glykolsäure in trocknem Methanol mit Bromwasserstoff (GERNGROSS, *B.* **45**, 515). — Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in eisgekühltem Acetylchlorid das Hydrochlorid des [4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-chloressigsäure-methylesters. — $C_7H_{10}O_3N_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 150,5° (Zers.). — $C_7H_{10}O_3N_2 + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 166° (Zers.).

Methylester der Methyläthersäure, [4 (bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(4 bezw. 5)]-methoxyessigsäure-methylester $C_8H_{12}O_3N_2 = N_2C_3H_2(CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 188)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Aufbewahren von salzsaurem [4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-chloressigsäure-methylester mit Natriummethylat-Lösung bei —20°, zuletzt bei Zimmertemperatur (GERNGROSS, *B.* **45**, 518). — $C_8H_{12}O_3N_2 + HCl$. F: 183° (Zers.).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3N_2$.

[2-Oxy-pyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_6H_6O_3N_2$, Formel I.

I. $HO_2C\cdot CH_2\cdot$[Pyrimidinring]$\cdot OH$ II. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot$[Pyrimidinring mit Cl]$\cdot S\cdot C_2H_5$

[4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(5)]-essigsäure-äthylester $C_{10}H_{13}O_2N_2ClS$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von [4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(5)]-essigsäure-äthylester mit Phosphoroxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur (JOHNSON, PECK, AMBLER, *Am. Soc.* **33**, 759, 763). — Öl. Kp_{16}: 203—203,5°; Kp_{31}: 220°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120—130° 2-Äthylmercapto-5'-oxo-4'.5'-dihydro-[pyrrolo-2'.3':4.5-pyrimidin] (Syst. No. 3891).

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3N_2$.

β-[5-(4-Oxy-phenyl)-Δ²-pyrazolinyl-(3)]-propionsäure $C_{12}H_{14}O_3N_2 =$ $\begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{array}$.

β-[1-Phenyl-5-(4-methoxy-phenyl)-Δ²-pyrazolinyl-(3)]-propionsäure-äthylester (?) $C_{21}H_{24}O_3N_2 =$ $\begin{array}{l} H_2C\text{———}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$ (?). *B.* Aus Phenylhydrazin und δ-Anisal-lävulinsäureäthylester in Eisessig (BORSCHE, *B.* **47**, 1112). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 70—71°.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3N_2$.

5(bezw.3)-[4-Oxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(3bezw.5) $C_{10}H_8O_3N_2 =$ $\begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot CO_2H \\ HO\cdot C_6H_4\cdot C\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ HO\cdot C_6H_4\cdot C{:}N\cdot NH \end{array}$.

1-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{14}O_3N_2 =$ $\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Bei wiederholtem Eindampfen von 1-Phenyl-3-[δ-phenyl-α.γ-butadienyl]-5-[4-methoxy-phenyl]-Δ²-pyrazolin (S. 138) mit 2%iger Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (BAUER, DIETERLE, *B.* **44**, 2699). — Nadeln (aus Wasser). F: 178—179°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff und siedendem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser. — $Cu(C_{17}H_{13}O_3N_2)_2$. Grüne Nadeln (aus Alkohol).

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3N_2$.

5-[4-Oxy-phenyl]-pyridazin-carbonsäure-(4) $C_{11}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-[4-Methoxy-phenyl]-pyridazin-carbonsäure-(4) oder einer Lösung von 5-[4-Methoxy-phenyl]-pyridazin-dicarbonsäure-(3.4) in Eisessig mit Bromwasserstoffsäure (STOERMER, GAUS,

[Formel: Pyridazinring mit CO_2H und $HO\cdot C_6H_4\cdot$]

B. **45**, 3111). — Dunkelgelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser), die bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 240°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien mit gelber Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in verd. Natronlauge Pyridazin-dicarbonsäure-(4.5).

5-[4-Methoxy-phenyl]-pyridazin-carbonsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = N_2C_4H_2(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-[4-Methoxy-phenyl]-pyridazin-dicarbonsäure-(3.4) beim Erhitzen für sich oder Eindampfen mit Schwefelsäure (Stoermer, Gaus, *B.* **45**, 3109). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol. Löst sich in Mineralsäuren mit gelber Farbe. — Gibt bei der Destillation mit Natronkalk unter vermindertem Druck 4-[4-Methoxy-phenyl]-pyridazin.

5-[2 (oder 3)-Nitro-4-methoxy-phenyl]-pyridazin-carbonsäure-(4) $C_{12}H_9O_5N_3 = N_2C_4H_2[C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3] \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eindampfen von 5-[4-Methoxy-phenyl]-pyridazin-dicarbonsäure-(3.4) mit verd. Salpetersäure (Stoermer, Gaus, *B.* **45**, 3109). — Hellgelbe Nadeln. F: 230° (Zers.). Verpufft bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung brauner Dämpfe. — Liefert bei der Reduktion mit Eisensulfat und Ammoniak 5-[2(oder 3)-Amino-4-methoxy-phenyl]-pyridazin-carbonsäure-(4).

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3N_2$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_8O_3N_2$.

1. ***4'-Oxy-{[cyclopentadieno-(1'.3')]-1'.2':2.3-chinoxalin}-carbonsäure-(3')*** $C_{12}H_8O_3N_2$, Formel I, ist desmotrop mit 4'-Oxo-{[cyclopenteno-(1')]-1'.2':2.3-chinoxalin}-carbonsäure-(3'), S. 577.

I. [Formel: Chinoxalin mit CH_2, $C(CO_2H)$, $C \cdot OH$] II. [Formel: Chinoxalin mit CH_2, $C(CO_2 \cdot C_2H_5)$, $C \cdot O \cdot C_2H_5$]

4'-Äthoxy-{[cyclopentadieno-(1'.3')]-1'.2':2.3-chinoxalin}-carbonsäure-(3')-äthylester $C_{16}H_{16}O_3N_2$, Formel II. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2-Äthoxy-cyclopenten-(1)-dion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylesters und salzsaurem o-Phenylendiamin in Natriumacetat-Lösung (Wislicenus, Schöllkopf, *J. pr.* [2] **95**, 293). — Gelbrote Nadeln (aus Aceton). F: 183—185° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. — Liefert beim Kochen mit 50%iger Essigsäure 4'-Oxo-{[cyclopenteno-(1')]-1'.2':2.3-chinoxalin}-carbonsäure-(3')-äthylester (S. 577).

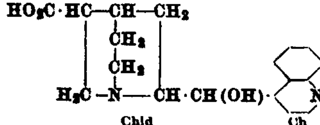
2. ***6-Oxy-[pyridino-3'.4':2.3-indol]-carbonsäure-(2')*** $C_{12}H_8O_3N_2$, Formel III.

6-Methoxy-[pyridino-3'.4':2.3-indol]-carbonsäure-(2'), Norharmincarbonsäure $C_{13}H_{10}O_3N_2$, Formel IV. *B.* Bei der Oxydation von salzsaurem Benzalharmin (S. 142) in Pyridin

III. [Formel: HO·, NH, N, CO_2H] IV. [Formel: $CH_3 \cdot O \cdot$, NH, N, CO_2H]

mit Permanganat-Lösung (Perkin, Robinson, *Soc.* **101**, 1784). — Gelbliche Nadeln. F: 258° (Zers.). Sehr schwer löslich in neutralen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Glycerin auf 170—200° Norharmin (S. 123). — Gibt mit Ferrosulfat in verd. Alkohol eine braunrote Färbung. — Acetat $C_{13}H_{10}O_3N_2 + C_2H_4O_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Verliert bei 100° oder beim Verreiben mit heißem Wasser Essigsäure.

2. 2-[ω-Oxy-lepidyl]-chinuclidin-carbonsäure-(5), [5-Carboxy-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol $C_{18}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.



Sterisch dem Cinchonin entsprechendes [5-Carboxy-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, Cinchotenin $C_{18}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 193*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und bei Gegenwart von 1 und 2 Äquivalenten Salzsäure in Alkohol: Dobbie, Lauder, *Soc.* **99**, 1261.

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3N_2$.

3-[4-Oxy-phenyl]-chinoxalin-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Chinoxalin-Ring mit $\cdot C_6H_4\cdot OH$ und $\cdot CO_2H$)

3-[4-Methoxy-phenyl]-chinoxalin-carbonsäure-(2)-methylester $C_{17}H_{14}O_3N_2 = N_2C_6H_4(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Anisoylglyoxylsäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 489) mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Natriumacetat in Alkohol (WAHL, DOLL, *C. r.* **155**, 51; *Bl.* [4] **13**, 469, 471). — Nadeln (aus Methanol). F: 122°.

2. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4N_2$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_5H_4O_4N_2$.

1. *2.6-Dioxy-pyrimidin-carbonsäure-(4) (Orotsäure)* $C_5H_4O_4N_2$, Formel I, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), S. 583.

I. (Pyrimidinring mit CO_2H, N, $\cdot OH$, $HO\cdot$, N) II. (Pyrimidinring mit OH, $HO_2C\cdot$, N, $\cdot OH$, N) III. (Pyrimidinring mit OH, $HO_2C\cdot$, N, $\cdot SH$, N)

2. *2.4-Dioxy-pyrimidin-carbonsäure-(5)* $C_5H_4O_4N_2$, Formel II.

4-Oxy-2-mercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5) $C_5H_4O_3N_2S$, Formel III, ist desmotrop mit 4-Oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5), S. 584.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4N_2$.

α-Oxy-γ-oxymethyl-α-phenyl-δ-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-butan-β-carbonsäure $C_{15}H_{18}O_4N_2 =$
$C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C{-}N{=}CH{-}NH{-}CH{=}$ (Imidazolring: $C—N \gg CH$, $HC\cdot NH$) bezw.
$C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C\cdot NH \gg CH$, $HC—N$.

α-Oxy-γ-oxymethyl-α-phenyl-δ-[1-methyl-imidazyl-(5)]-butan-β-carbonsäure, Carpilinsäure $C_{16}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CH_3) \gg CH$, $HC——N$.
Zur Konstitution vgl. auch LÉGER, ROQUES, *C. r.* **156**, 1689; *J. pharm. Chim.* [7] **8**, 63; PYMAN, *Soc.* **101**, 2261. — *B.* Bei der Einw. von Barytwasser oder Alkalilauge auf Carpilin (Syst. No. 4577) (L., R., *C. r.* **155**, 1090). — $KC_{16}H_{19}O_4N_2$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (L., R., *C. r.* **155**, 1090).

3. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5N_2$.

1. 4-Oxy-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) $C_5H_4O_5N_2 =$ $HO\cdot C——C\cdot CO_2H$, $HO_2C\cdot C\cdot NH\cdot N$.

Dimethylester $C_7H_8O_5N_2 =$ $HO\cdot C——C\cdot CO_2\cdot CH_3$, $CH_3\cdot O_2C\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. desmotrope Oxo-Form (*S. 201*). *B.* Neben 2.4.6-Tribrom-anilin bei der Kondensation von 2.4.6-Tribrom-1-azido-benzol mit Natrium-malonsäuredimethylester (DIMROTH, MERZBACHER, *B.* **43**, 2900 Anm. 3).

2. 5(bezw. 3)-Oxy-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)-essigsäure-(4) $C_6H_6O_5N_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C$——$C\cdot CO_2H$ / $HO\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. $HO_2C\cdot CH_2\cdot C$=$C\cdot CO_2H$ / $HO\cdot C:N\cdot NH$.

Monoäthylester der 1-Phenyl-5-acetoxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4) $C_{16}H_{16}O_6N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C$——$C\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot C$——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Durch Kochen des Anhydrids der 1-Phenyl-5-acetoxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4) (Syst. No. 4578) mit Alkohol und Fällen mit Wasser (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* **44**, 1569). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 178—182°.

1-Phenyl-5-acetoxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4)-diäthylester $C_{18}H_{20}O_6N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C$——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4)-diäthylester (S. 595) mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad unter Ausschluß von Feuchtigkeit (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* **44**, 1568). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 89—90°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig.

3. δ-Oxy-α-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-butan-β.β-dicarbonsäure $C_9H_{12}O_5N_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C$—$N$ / $HC\cdot NH$ >CH bezw. $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ / HC—N >CH.

δ-Phenoxy-α-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-butan-β.β-dicarbonsäure-diäthylester $C_{19}H_{24}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C$—$N$ / $HC\cdot NH$ >CH bezw. $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ / HC—N >CH. *B.* Beim Kochen von [β-Phenoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester mit 4-Chlormethyl-imidazol in Natriumäthylat-Lösung (PYMAN, *Soc.* **101**, 535). — Das saure Oxalat liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° das Lacton der α-[β-Oxy-äthyl]-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure (Syst. No. 4546). — Saures Oxalat $C_{19}H_{24}O_5N_2+C_2H_2O_4+H_2O$. Tafeln (aus Wasser). F: 53—55° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5N_2$.

3-Oxy-5.5′-dimethyl-[dipyrryl-(2.3′)]-dicarbonsäure-(4.4′) $C_{12}H_{12}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (R=H).

$RO_2C\cdot C$——$C\cdot OH$ / $CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C$—$C$——$C\cdot CO_2R$ / $HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel ($R = C_2H_5$). *B.* Neben einer Verbindung $C_{16}H_{22}O_6N_2$ (s. u.) beim Behandeln von 4-Oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit konz. Salzsäure (BENARY, SILBERMANN, *B.* **46**, 1367, 1368). Beim Zusatz von wenig Wasser zu einer heißen alkoholischen Lösung der Verbindung $C_{16}H_{22}O_6N_2$ (B., S.). — Fast farblose Krystalle. Zersetzt sich im Capillarrohr bei 157,5°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Übergießen mit konz. Salzsäure ein grünliches, sehr unbeständiges Additionsprodukt mit Chlorwasserstoff, das leicht in die Verbindung $C_{16}H_{22}O_6N_2$ übergeht.

Verbindung $C_{16}H_{22}O_6N_2$ (vielleicht 3.3-Dioxy-5.5′-dimethyl-dipyrrolinyliden-(2.3′)-dicarbonsäure-(4.4′)-diäthylester, s. untenstehende Formel). Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (BENARY, SILBERMANN, *B.* **46**, 1367). — *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich im Capillarrohr bei 180°. Löslich in Benzol und Aceton, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure ein grünliches Additionsprodukt mit Chlorwasserstoff, das beim Liegen an der Luft oder beim Trocknen im Exsiccator leicht den Chlorwasserstoff wieder verliert. Versetzt man die heiße, absolut-alkoholische Lösung mit etwas Wasser, so entsteht 3-Oxy-5.5′-dimethyl-[dipyrryl-(2.3′)]-dicarbonsäure-(4.4′)-diäthylester (s. o.).

$C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$——$C(OH)_2$ / $CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C$=$C$——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) / $H_2C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_5N_2$.

5-[4-Oxy-phenyl]-pyridazin-dicarbonsäure-(3.4) $C_{12}H_8O_5N_2$, Formel I.

I. $HO\cdot C_6H_4\cdot$[pyridazine ring with CO_2H, CO_2H]   II. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot$[pyridazine ring with CO_2H, CO_2H]

5-[4-Methoxy-phenyl]-pyridazin-dicarbonsäure-(3.4) $C_{13}H_{10}O_5N_2$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 4-[4-Methoxy-phenyl]-cinnolin mit 3,3%iger Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (STOERMER, GAUS, *B.* 45, 3109). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser + wenig Schwefelsäure). Verliert das Krystallwasser in der Hitze nur unter gleichzeitiger Umwandlung in 5-[4-Methoxy-phenyl]-pyridazin-carbonsäure-(4). Sehr schwer löslich in Benzol und Äther, leichter in heißem Alkohol. Löst sich in rauchender Salzsäure mit gelber Farbe. — Gibt beim Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure 5-[4-Methoxy-phenyl]-pyridazin-carbonsäure-(4). Liefert beim Eindampfen mit verd. Salpetersäure 5-[2(oder 3)-Nitro-4-methoxy-phenyl]-pyridazin-carbonsäure-(4). — $BaC_{13}H_8O_5N_2$. Blättchen.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5N_2$.

4.4′-[4-Oxy-benzal]-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)], 2.5.2′.5′-Tetramethyl-ms-[4-oxy-phenyl]-pyrromethan-(3.3′)-dicarbonsäure-(4.4′)[1] $C_{21}H_{22}O_5N_2$ =

$$\begin{matrix} HO_2C\cdot C & —— & C\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot C & —— & C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 & & & & CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$$

4.4′-Anisal-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester], 2.5.2′.5′-Tetramethyl-ms-[4-methoxy-phenyl]-pyrromethan-(3.3′)-dicarbonsäure-(4.4′)-diäthylester $C_{26}H_{32}O_5N_2$ =

$$\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C & —— & C—CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)—C & —— & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 & & & & CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$$

B. Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und Anisaldehyd beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 140° oder beim Kochen in Alkohol in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (H. FISCHER, MEYER-BETZ, *H.* 75, 255). — Krystalle (aus Alkohol). F: 199—200° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_5N_2$.

5.4′.4″-Trioxy-[dichinolino-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4-cyclopentadien-(1.3)]-carbonsäure-(5) bezw. 5-Oxy-4′.4″-dioxo-1′.4′.1″.4″-tetrahydro-[dichinolino-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4-cyclopentadien-(1.3)]-carbonsäure-(5) $C_{20}H_{12}O_5N_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Kochen von 4.5-Diketo-β-chinacridon (S. 524) mit 2½%iger Kalilauge (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 52, 483). — Gelbliche Krystalle. Unlöslich in niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Liefert bei längerem Erhitzen in alkal. Lösung oder beim Erhitzen für sich auf 150—250° 5.4′.4″-Trioxy-[dichinolino-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4-cyclopentadien-(1.3)] (S. 181).

4. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6N_2$.

α.β-Dioxy-α.β-bis-[4.5-dimethyl-3-(β-carboxy-äthyl)-pyrryl-(2)]-äthylen(?) $C_{20}H_{26}O_6N_2$ =

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C —— C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H & HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C —— C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C} —— C(OH){=}C(OH) & —— \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix} (?)$$

B. Neben 4.5.4′.5′-

[1] Zur Bezifferung vgl. S. 41.

Tetramethyl-pyrromethen-(2.2')-di-[β-propionsäure]-(3.3') (S. 553) bei der Einw. von Glyoxal auf Hämopyrrolcarbonsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 499) in absol. Alkohol bei 40° (PILOTY, KRANNICH, WILL, *B.* **47**, 2533, 2543). — Braunrote Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). F: 217°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien. Liefert beim Umkrystallisieren aus warmem Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 224° (wahrscheinlich ein Acetat).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_6N_2$.

4.4'-Dioxy-dichinolyl-(2.3')-dicarbonsäure-(3.2') bezw. **4.4'-Dioxo-1.4.1'.4'-tetrahydro-dichinolyl-(2.3')-dicarbonsäure-(3.2')** („Chinacridonsäure") $C_{20}H_{12}O_6N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Bei der Oxydation von Oxychinacridon (S. 509) mit Kaliumpermanganat-Lösung (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 476). Beim Kochen von 4.5-Diketo-β-chinacridon (S. 524) mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (B., N.). — Tafeln (aus Methanol) mit Krystall-Methanol, das schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht. Wird beim Erhitzen auf 240—255° orangefarben, erweicht gegen 375° und schmilzt gegen 385° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Äußerst schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkalilaugen und Alkalicarbonaten; unlöslich in verdünnten Mineralsäuren und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 200—210° 4.4'-Dioxy-dichinolyl-(2.3') (S. 177). Gibt bei der Zinkstaub-Destillation Dichinolyl-(2.3') (S. 84). — $BaC_{20}H_{10}O_6N_2 + 3H_2O$. Krystalle.

I. [Formel: N, ·CO₂H, HO₂C·, OH, N, OH] II. [Formel: NH, C·CO₂H, HO₂C·C, CO, CO, C, C, NH]

Monoäthylester $C_{22}H_{16}O_6N_2 = N_2C_{18}H_{10}O_2(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Diäthylester beim Erwärmen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung von Chinacridonsäure auf dem Wasserbad (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 478). — Fast farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 240° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Benzol, Xylol und Äther.

Diäthylester $C_{24}H_{20}O_6N_2 = N_2C_{18}H_{10}O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben dem Monoäthylester beim Erhitzen von Chinacridonsäure in Alkohol mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 478). — Gelbe Tafeln (aus Aceton). Wird bei 270° bräunlichorange und schmilzt bei 417° (korr.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird in der Wärme durch Soda-Lösung verseift.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-44}O_6N_2$.

Oxy-carbonsäuren $C_{32}H_{20}O_6N_2$.

1. ***8.8'-Dioxy-2.2'-diphenyl-dichinolyl-(6.6')-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{32}H_{20}O_6N_2$, Formel III.

III. [Formel: CO₂H, CO₂H, C₆H₅·, N, N, ·C₆H₅, OH, OH] IV. [Formel: CO₂H, CO₂H, C₆H₅·, N, N, ·C₆H₅, O·CH₃, O·CH₃]

8.8'-Dimethoxy-2.2'-diphenyl-dichinolyl-(6.6')-dicarbonsäure-(4.4') $C_{34}H_{24}O_6N_2$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von o-Dianisidin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure in absol. Alkohol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 246078; *C.* **1912** I, 1677; *Frdl.* **10**, 1185). — Braun. F: 290°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

2. ***2.2'-Bis-[2-oxy-phenyl]-dichinolyl-(6.6')-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{32}H_{20}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Benzidin, Brenztraubensäure und Salicylaldehyd in Alkohol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 246078; *C.* **1912** I, 1677; *Frdl.* **10**, 1184). — F: 248°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

[Formel: CO₂H, CO₂H, HO·C₆H₄·, N, N, ·C₆H₄·OH]

F. Oxo-carbonsäuren.

1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_4H_4O_3N_2$.

1. *4-Oxo-pyrazolin-carbonsäure-(3 bezw. 5)* $C_4H_4O_3N_2$ = OC——C·CO₂H / H₂C·NH·N (ring) bezw. OC——CH·CO₂H / HC:N·NH (ring).

1-Phenyl-4-oxo-pyrazolin-carbonsäure-(3)-methylester $C_{11}H_{10}O_3N_2$ = OC——C·CO₂·CH₃ / H₂C·N(C₆H₅)·N (ring) ist desmotrop mit 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester, S. 558.

2. *5(bezw. 3)-Oxo-pyrazolin-carbonsäure-(3 bezw. 5), Pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5)* $C_4H_4O_3N_2$ = H₂C——C·CO₂H / OC·NH·N (ring) bezw. HC══C·CO₂H / OC·NH·NH (ring) bezw. desmotrope Oxy-Formen *(S. 205)*. *B.* Aus dem Hydrazid (s. u.) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 292). — Bräunt sich bei 250°, ist bei 300° noch nicht geschmolzen. 1 Tl. löst sich in 60 Tln. siedendem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther; sehr leicht löslich in Alkalilaugen, leicht in Mineralsäuren. — Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure Rotfärbung. Kaliumferricyanid färbt in ammoniakalischer Lösung weinrot, beim Erhitzen tiefviolett. Gibt mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung eine dunkelrote Färbung.

Äthylester $C_6H_8O_3N_2 = N_2C_3H_2O(CO_2\cdot C_2H_5)$ *(S. 206)*. *B.* Beim Kochen der Säure (s. o.) mit alkoh. Salzsäure (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 294). — Nadeln (aus Aceton). F: 179°. Löslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilauge und Soda-Lösung.

Hydrazid $C_4H_6O_2N_4 = N_2C_3H_3O(CO\cdot NH\cdot NH_2)$ *(S. 206)*. *B.* Beim Kochen von d-Brombernsteinsäure-diäthylester mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 288). Zur Bildung aus Oxalessigester und Hydrazinhydrat vgl. C., G. — Nadeln mit $^3/_4$ H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig und wasserfrei bei 253—254°. 1 Tl. löst sich in 45 Tln. siedendem Wasser und in ca. 1200 Tln. kaltem Wasser; sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalilaugen, Soda-Lösung und verd. Hydrazinhydrat-Lösung mit hellbrauner Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Benzoylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge Pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5)-benzoylhydrazid (s. u.) und 4-Benzoyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5)-benzoylhydrazid (S. 591). — Gibt mit FEHLINGscher Lösung eine olivgrüne Färbung und unter Gasentwicklung einen grauen Niederschlag. Mit Kaliumferricyanid entsteht in ammoniakalischer Lösung eine tiefrote, mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung eine dunkelviolette Färbung. — $C_4H_6O_2N_4 + HCl$. *B.* Aus dem Dihydrochlorid (s. u.) beim Erhitzen. Farblos. Verändert sich nicht bis 300°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_4H_6O_2N_4 + 2HCl$. Gelblicher Niederschlag. Gibt beim Erhitzen das Monohydrochlorid (s. o.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Hydrazinsalz $C_4H_6O_2N_4 + N_2H_4$. Krystalle. F: 199—200° (unter Aufschäumen). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

Benzalhydrazid $C_{11}H_{10}O_2N_4 = N_2C_3H_3O(CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)$ *(S. 206)*. F: 252° bis 253° (Zers.) (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 295). Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol; leicht löslich in Alkalilaugen und Soda-Lösung, unlöslich in Säuren.

Benzoylhydrazid $C_{11}H_{10}O_3N_4 = N_2C_3H_3O(CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Neben 4-Benzoyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5)-benzoylhydrazid (S. 591) aus Pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5)-hydrazid (s. o.) und Benzoylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 297). — F: 269° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Methanol, sehr schwer in Äther, Essigester, Benzol, Ligroin und Chloroform; leicht löslich in Alkalilauge und Soda-Lösung mit hellbrauner Farbe.

Pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5)-[carbäthoxyisopropylidenhydrazid] $C_{10}H_{14}O_4N_4 = N_2C_3H_3O[CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]$. *B.* Aus Pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5)-hydrazid (s. o.) und Acetessigester beim Erhitzen auf 100° (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 296). — Krystalle (aus Alkohol). F: 182° (Zers.). Leicht löslich in warmem Aceton, löslich in heißem Alkohol und Methanol, sehr schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Ligroin und Benzol; leicht löslich in Alkalilauge und Soda-Lösung, unlöslich in Salzsäure.

1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_8O_3N_2$ = H_2C———$C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen *(S. 206)*. Verwendung zur Darstellung von substantiven Bisazofarbstoffen: Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 222061; *C.* **1910** I, 2001; *Frdl.* **10**, 875.

1-m-Tolyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = H_2C———$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxalessigester und m-Tolylhydrazin (Höchster Farbw., D. R. P. 293287; *C.* **1916** II, 531; *Frdl.* **13**, 859). — Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: ca. 180°.

1-[4-Sulfo-phenyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_8O_6N_2S$ = H_2C———$C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot SO_3H)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen *(S. 207)*. Wird zur Darstellung von substantiven, orange färbenden Bisazofarbstoffen (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 219498; *C.* **1910** I, 975; *Frdl.* **10**, 874) und eines Gallocyaninfarbstoffes (Höchster Farbw., D. R. P. 252658; *C.* **1912** II, 1709; *Frdl.* **11**, 263) verwandt.

1-[5-Chlor-2-oxy-3-sulfo-phenyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_7O_7N_2ClS$ = H_2C———$C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot N[C_6H_2Cl(OH)(SO_3H)]\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von 4-Chlor-6-hydrazino-phenol-sulfonsäure-(2) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 212) mit Oxalessigester in Soda-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 249626; *C.* **1912** II, 561; *Frdl.* **11**, 184). — Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkalilauge.

1-[3-Amino-phenyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_9O_3N_3$ = H_2C———$C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. Verwendung zur Darstellung von Bisazofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 223543; *C.* **1910** II, 520; *Frdl.* **10**, 911; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 278871, 278872; *C.* **1914** II, 1013; *Frdl.* **12**, 334, 335.

1-[4-Amino-phenyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_9O_3N_3$ = H_2C———$C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen *(S. 208)*. Verwendung zur Darstellung von substantiven Bisazofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 223543; *C.* **1910** II, 520; *Frdl.* **10**, 911.

1.1′-[Diphenylen-(4.4′)]-bis-[pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)] $C_{20}H_{14}O_6N_4$ = $\left[\begin{array}{l} HO_2C\cdot C{=\!=}N \\ H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_4- \end{array}\right]_2$. *B.* Bei der Kondensation von salzsaurem [Diphenylen-(4.4′)]-di-hydrazin mit Oxalessigester in siedender Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat und nachfolgenden Verseifung durch Kochen mit Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 289290; *C.* **1916** I, 196; *Frdl.* **12**, 688). — Bräunliches Pulver. Bleibt bis 320° unverändert. Unlöslich oder sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalilaugen. — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: Höchster Farbw., D. R. P. 265524; *C.* **1913** II, 1527; *Frdl.* **11**, 474.

1.1′-[2.2′-Disulfo-diphenylen-(4.4′)]-bis-[pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)] $C_{20}H_{14}O_{12}N_4S_2 = \left[\begin{array}{l} HO_2C\cdot C{=\!=}N \\ H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_3(SO_3H)- \end{array}\right]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4.4′-Dihydrazino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2′) mit Oxalessigester auf 70° und Kochen der Estersäure mit Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 289290; *C.* **1916** I, 196; *Frdl.* **12**, 688). — Bräunliches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln; gibt leicht lösliche Alkalisalze.

3. ***2-Oxo-Δ^4-imidazolin-carbonsäure-(4), Imidazolon-(2)-carbonsäure-(4)*** $C_4H_4O_3N_2 = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot NH \\ HC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1.3-Dimethyl-imidazolon-(2)-carbonsäure-(4) $C_6H_8O_3N_2 = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot N(CH_3) \\ HC\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Beim Kochen von 1.3-Dimethyl-5-amino-uracil-carbonsäure-(4) (S. 593) mit verd. Natronlauge (Beythien, *A.* **389**, 230). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 224—225° (Zers.). 1 Tl. löst sich in ca. 60 Tln. kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Wasser Dimethylparabansäure. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rotbraune Färbung.

2. Oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_3N_2$.

1. ***6-Oxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(3), Pyridazinon-(6)-carbonsäure-(3)*** $C_5H_6O_3N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CO_2H):N \\ H_2C\text{——}CO\text{——}NH \end{matrix}$ *(S. 212)*. *B.* Aus α-Oxo-glutarsäure und Hydrazinhydrat in Wasser (Blaise, Gault, *Bl.* [4] **9**, 457). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 197° (Zers.).

1-Phenyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CO_2H):N \\ H_2C\text{——}CO\text{——}N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus α-Oxo-glutarsäure beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig (Wislicenus, Waldmüller, *B.* **44**, 1572). — Blättchen. F: 172°. — Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung den Diäthylester der Indol-carbonsäure-(2)-essigsäure-(3) (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 539).

2. ***[5(bezw. 3)-Oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäure, Pyrazolon-(5 bezw. 3)-essigsäure-(3 bezw. 5)*** $C_5H_6O_3N_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}C\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{==}C\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

Äthylester $C_7H_{10}O_3N_2 = N_2C_3H_2O(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)$ *(S. 213)*. *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester und 60%iger Hydrazinhydrat-Lösung (Bülow, Göller, *B.* **44**, 2844).

3. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-methyl-pyrazolin-carbonsäure-(4), 3(bezw. 5)-Methyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(4)*** $C_5H_6O_3N_2 = \begin{matrix} HO_2C\cdot HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO_2C\cdot C\text{==}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

Äthylester $C_7H_{10}O_3N_2 = N_2C_3H_2O(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Aus Acetylmalonsäurediäthylester und Hydrazinhydrat (Palazzo, Liverani, *R. A. L.* [5] **20** II, 57). In äußerst geringer Menge bei 2 Min. langem Kochen von 2.6-Dimethyl-pyron-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit 1 Mol Hydrazinhydrat in Methanol (P., L.). — Nadeln (aus Wasser). F: 195—196°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — Gibt mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine rotviolette Färbung.

4. ***2-Oxo-5-methyl-Δ^4-imidazolin-carbonsäure-(4), 5-Methyl-imidazolon-(2)-carbonsäure-(4)*** $C_5H_6O_3N_2 = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot NH \\ CH_3\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

5-Methyl-imidazolthion-(2)-carbonsäure-(4)-äthylester bezw. 2-Mercapto-5(bezw. 4)-methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)-äthylester $C_7H_{10}O_2N_2S = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot NH \\ CH_3\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CS$ bezw. $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{—}N \\ CH_3\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot SH$ bezw. $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot NH \\ CH_3\cdot C\text{—}N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot SH$ *(S. 216)*. Gibt beim Kochen mit 10%iger Salpetersäure das Nitrat des 5(bezw. 4)-Methyl-imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)-äthylesters (Gerngross, *B.* **46**, 524; D. R. P. 258296; *C.* **1913** I, 1480; *Frdl.* **11**, 958).

3. 6-Oxo-5-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(3), 5-Methyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(3)

$C_6H_8O_3N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CO_2H):N \\ CH_3\cdot HC\text{——}CO\text{——}NH \end{matrix}$. *B.* Aus α'-Oxo-α-methyl-glutarsäure und Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad (Blaise,

GAULT, *Bl.* [4] 9, 463). Beim Erhitzen des Semicarbazons der α'-Oxo-α-methyl-glutarsäure mit verd. Salzsäure (BL., G.). — Krystalle (aus Wasser). F: 175° (Zers.), ca. 192° (Zers.) bei langsamem Erhitzen.

1-Phenyl-5-methyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = $H_2C\cdot C(CO_2H):N$ / $CH_3\cdot HC$——CO——$N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Phenylhydrazons der α'-Oxo-α-methyl-glutarsäure auf 140° (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 9, 463). — Blättchen (aus Wasser). F: 134°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

4. **α-[5(bezw.3)-Oxo-4-methyl-pyrazolinyl-(3bezw.5)]-propionsäure, 4-Methyl-pyrazolon-(5bezw.3)-[α-propionsäure]-(3bezw.5)** $C_7H_{10}O_3N_2$ = $CH_3\cdot HC$——$C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C$═══$C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

Hydrazid $C_7H_{12}O_2N_4 = N_2C_3H_2O(CH_3)(CH[CH_3]\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2)$. *B.* Aus α.α'-Dimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester oder 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester und überschüssigem Hydrazinhydrat (SCHROETER, *B.* 49, 2721). — Krystalle (aus Wasser). F: 212—213°.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3N_2$.

1. **[Imidazyl-(4bezw.5)]-glyoxylsäure** $C_5H_4O_3N_2$ = $HO_2C\cdot CO\cdot C$—N / $HC\cdot NH$ >CH bezw. $HO_2C\cdot CO\cdot C\cdot NH$ / HC—N >CH (*S. 219*). *B.* Bei der Oxydation von Hämoglobin mit Salpetersäure (MÖRNER, *H.* 101, 21; 103, 81; KNOOP, *H.* 101, 210). — Krystallpulver (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 300°; unlöslich in Äther (M., *H.* 101, 22). — Kaliumsalz. Tafeln (M., *H.* 101, 22).

Oxim $C_5H_5O_3N_3 = N_2C_3H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ (*S. 219*). F: 225° (MÖRNER, *H.* 103, 82).

2. **Oxo-carbonsäuren** $C_6H_6O_3N_2$.

1. *β-[2-Oxo-Δ⁴-imidazolinyl-(4)]-acrylsäure, Imidazolon-(2)-[β-acrylsäure]-(4)* $C_6H_6O_3N_2$ = $HO_2C\cdot CH:CH\cdot C\cdot NH$ / $HC\cdot NH$ >CO bezw. desmotrope Oxy-Formen.

β-[2-Thion-Δ⁴-imidazolinyl-(4)]-acrylsäure, Imidazolthion-(2)-[β-acrylsäure]-(4) bezw. β-[2-Mercapto-imidazyl-(4bezw.5)]-acrylsäure $C_6H_6O_2N_2S$ = $HO_2C\cdot CH:CH\cdot C\cdot NH$ / $HC\cdot NH$ >CS bezw. $HO_2C\cdot CH:CH\cdot C$—N / $HC\cdot NH$ >C·SH bezw. $HO_2C\cdot CH:CH\cdot C\cdot NH$ / HC—N >C·SH. *B.* Beim Kochen von Ergothionein (S. 721) mit 50%iger Kalilauge, neben Trimethylamin (BARGER, EWINS, *Soc.* 99, 2338). — Gelbe Prismen. Schmilzt nicht unterhalb 275°. Schwer löslich in Pyridin, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit verd. Salpetersäure β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-acrylsäure (S. 536).

2. *α-Oxo-β-[imidazyl-(4bezw.5)]-propionsäure, [Imidazyl-(4bezw.5)]-brenztraubensäure* $C_6H_6O_3N_2$ = $HO_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot C$—N / $HC\cdot NH$ >CH bezw. $HO_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ / HC—N >CH.

α-Benzimino-β-[imidazyl-(4bezw.5)]-propionsäure bezw. α-Benzamino-β-[imidazyl-(4bezw.5)]-acrylsäure $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C$—N / $HC\cdot NH$ >CH bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CO_2H):CH\cdot C$—N / $HC\cdot NH$ >CH bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Phenyl-4-{[1-acetyl-imidazyl-(4 oder 5)]-methylen}-oxazolon-(5) (Syst. No. 4673) beim Kochen mit

Soda-Lösung (PYMAN, *Soc.* **109**, 194). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 208° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; leicht löslich in verd. Mineralsäuren und Alkalilaugen, schwer in verd. Essigsäure. — Reduziert Permanganat-Lösung in der Kälte. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser N^{α}-Benzoyl-dl-histidin (S. 718). — $C_{13}H_{11}O_3N_2 + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 229° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 212° (korr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

3. *[4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-glyoxylsäure* $C_6H_6O_3N_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C\text{—}N\\ HO_2C\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C\cdot NH\\ HO_2C\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\text{—}N\end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Das Nitrat entsteht bei der Oxydation von [4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-glykolsäure (S. 560) mit Salpetersäure auf dem Wasserbad (GERNGROSS, *B.* **45**, 519). — Stäbchen und Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei 240° sich zu zersetzen und bildet bei 259° eine schwarze Masse. Löslich in warmem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther, Essigester und Chloroform. — Liefert beim Kochen mit Aluminiumamalgam in wäßrig-alkoholischer Natronlauge [4(bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-glykolsäure. Beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad entsteht 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-phenyliminomethyl-imidazol (S. 233). — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisensulfat eine hitzebeständige violette Färbung, die auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure wieder verschwindet. — Natriumsalz. Platten. — $C_6H_6O_3N_2 + HCl$. Platten (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei 242°. Wird beim Kochen mit Wasser und Alkohol hydrolysiert. — $C_6H_6O_3N_2 + HNO_3$. Krystalle. Zersetzt sich bei 235°.

Oxim $C_6H_7O_3N_3 = N_2C_3H_2(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Ketosäure (s. o.) und Hydroxylamin-hydrochlorid in Soda-Lösung (GERNGROSS, *B.* **45**, 520). — Nadeln (aus Wasser). F: 228° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol; leicht löslich in Alkalilauge und Säuren. — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 210°.

3. 5-Oxo-3.6-dimethyl-dihydropyridazin-carbonsäure-(4), 3.6-Dimethyl-pyridazon-(5)-carbonsäure-(4) $C_7H_8O_3N_2$ = $\begin{matrix}HO_2C\cdot C:C(CH_3)\cdot NH\\ O\overset{|}{C}\cdot C(CH_3):\overset{|}{N}\end{matrix}$

2-Phenyl-3.6-dimethyl-pyridazon-(5)-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_3N_2$ = $\begin{matrix}HO_2C\cdot C:C(CH_3)\cdot N\cdot C_6H_5\\ O\overset{|}{C}\cdot C(CH_3):\overset{|}{N}\end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-4′-nitro-3.6-dimethyl-1.4-dihydro-{[cyclopentadieno-(3′.5′)]-1′.2′:4.5-pyridazin} (S. 40) mit Permanganat in siedendem wäßrigen Aceton (HALE, *Am. Soc.* **38**, 2542). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Äther und Wasser, unlöslich in Ligroin.

4. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_3N_2$.

1. *3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-acetonyl-pyrazol-carbonsäure-(4)* $C_8H_{10}O_3N_2$ = $\begin{matrix}HO_2C\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N}\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO_2C\cdot C\text{===}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}H\end{matrix}$.

1-Phenyl-3-methyl-5-acetonyl-pyrazol-carbonsäure-(4) $C_{14}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{matrix}HO_2C\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $\begin{matrix}O\cdot CO\cdot C\cdot C(CH_3)\\ CH_3\cdot \overset{|}{C}:CH\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>\!N$ (Syst. No. 4547) mit alkoh. Kalilauge (BENARY, *B.* **43**, 1073). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol, kaum löslich in kaltem Wasser. — Spaltet beim Erhitzen auf 220—230° Wasser ab und liefert die Ausgangssubstanz zurück. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5). — $AgC_{14}H_{13}O_3N_2$. Krystalle. Schwer löslich.

Oxim $C_{14}H_{15}O_3N_3$ = $\begin{matrix}HO_2C\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (BENARY, *B.* **43**, 1074). — Krystalle. F: 209—211°. Leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Äther und Wasser.

1-Phenyl-3-methyl-5-acetonyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-methylester $C_{15}H_{16}O_3N_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot O_2C\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{matrix}$. *B.* Aus der Säure und methylalkoholischer

Salzsäure (BENARY, *B.* 48, 1074). — Nadeln (aus Methanol). F: 125°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Wird beim Kochen mit Natriumäthylat in äther. Lösung größtenteils zur Säure verseift.

2. *α-[Imidazyl-(4 bezw. 5)-methyl]-acetessigsäure* $C_8H_{10}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C{-}N{=}CH{-}NH{-}CH$ (HC·NH) bezw. $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH \cdot CH : N \cdot CH$ (HC—N).

Äthylester $C_{10}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_3H_3N_2$. *B.* Bei der Kondensation von 1 Mol 4(bezw. 5)-Chlormethyl-imidazol-hydrochlorid (S. 24) mit 2 Mol Natriumacetessigester (PYMAN, *Soc.* 99, 1392). — Oxalat $C_{10}H_{14}O_3N_2 + C_2H_2O_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 145—146° (korr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser.

5. **α-Methyl-α-[imidazyl-(4 bezw. 5)-methyl]-acetessigsäure** $C_9H_{12}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C{-}N{=}CH$ (HC·NH) bezw. $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH \cdot CH$ (HC—N).

Äthylester $C_{11}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_3H_3N_2$. *B.* Bei der Kondensation von 1 Mol 4(bezw. 5)-Chlormethyl-imidazol-hydrochlorid mit 2 Mol Natrium-α-methylacetessigsäureäthylester (PYMAN, *Soc.* 99, 1392). — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester. — Oxalat $4C_{11}H_{16}O_3N_2 + 3C_2H_2O_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 155—156° (korr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3N_2$.

Lactam der 4[1]-Amino-kollidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{10}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (BENARY, *B.* 51, 571). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich gegen 300°. Schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Wasser und Alkohol, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung rötet Lackmus. — Wird beim Kochen mit verd. Alkalilauge nicht verändert. — $KC_{10}H_9O_3N_2$.

(Formel: CH_2—NH; HO_2C· ... —CO; CH_3· N ·CH_3)

Äthylester $C_{12}H_{14}O_3N_2 = N_2C_9H_9O(CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von 4[1]-Chlorkollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 537) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100—110° (BENARY, *B.* 51, 570). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168—169°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Aceton, kaum in Äther und Petroläther; leicht löslich in Mineralsäuren.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3N_2$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_9H_6O_3N_2$.

1. *Benzoyl-diazomethan-carbonsäure, α-Diazo-benzoylessigsäure, Benzoyldiazoessigsäure* $C_9H_6O_3N_2$ = $N{:}N{>}C{<}^{CO_2H}_{CO \cdot C_6H_5}$.

Methylester und Äthylester s. unter den Formeln $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N:N) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N:N) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Ergw. Bd. X, S. 394.

2. *4-Oxo-3.4-dihydro-phthalazin-carbonsäure-(1), Phthalazon-(4)-carbonsäure-(1)* bezw. *4-Oxy-phthalazin-carbonsäure-(1)* $C_9H_6O_3N_2$, Formel I bezw. II.

(Formel I: C$_6$H$_4$ mit CO—NH, C=N, CO_2H; Formel II: OH, N, N, CO_2H)

3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4{<}^{CO \text{———} N \cdot C_6H_5}_{C(CO_2H):N}$ (S. 227). *B.* Aus Phthalonsäure-phenylhydrazon beim Behandeln mit heißer Essigsäure oder mit verd. Salzsäure (MITTER, SEN, *Soc.* 111, 993; 115, 1148). — F: 210° (M., S., *Soc.* 115, 1148).

3. *4-Oxo-3.4 (bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin-carbonsäure-(2), Chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)* bezw. *4-Oxy-chinazolin-carbonsäure-(2)* $C_9H_6O_3N_2$, Formel I bezw. II bezw. III *(S. 227)*. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von

I. $C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot NH\\ N=C\cdot CO_2H\end{array}$ II. $C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\\ NH\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$ III. $C_6H_4<\begin{array}{l}C(OH):N\\ N=C\cdot CO_2H\end{array}$

Äthoxalylanthranil $C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot O\\ N=C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$ (Syst. No. 4330) mit alkoh. Ammoniak auf 100° (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 123). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 230° (korr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in Wasser. — $NH_4C_9H_5O_3N_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 229° (korr.; Zers.).

Äthylester $C_{11}H_{10}O_3N_2 = N_2C_8H_5O(CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Aus Äthoxalylanthranil (Syst. No. 4330) und Harnstoff beim Erhitzen auf 140—150° oder beim Kochen in Alkohol (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 124). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185,5° (korr.). Unlöslich in Wasser, Mineralsäuren und Soda-Lösung, leicht löslich in Alkalilaugen.

3-Methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-methylamid $C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot CH_3\\ N=C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus Äthoxalylanthranil (Syst. No. 4330) und Methylamin in wäßr. Lösung (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 124). — Hellrosa Prismen. F: 160° (korr). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

3-Phenyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-methylester $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_6H_5\\ N=C\cdot CO_2\cdot CH_3\end{array}$. *B.* In geringer Menge bei kurzem Erhitzen von Methoxalylanthranil (Syst. No. 4330) mit Anilin (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 125). — Blätter (aus verd. Alkohol). Sintert bei ca. 120° und schmilzt bei 203,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

3-Phenyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO—N\cdot C_6H_5\\ N=C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Äthoxalylanthranil mit überschüssigem Anilin (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 125). — Blätter (aus Alkohol). F: 160° (korr.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol; löslich in warmer Kalilauge. — Wird durch heiße konzentrierte Salzsäure nur schwer verseift.

3-Phenyl-4-phenylimino-3.4-dihydro-chinazolin-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{23}H_{19}O_2N_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot C_6H_5\\ N=C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Äthoxalylanthranil mit überschüssigem Anilin (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 125). — Krystallinisches Pulver. F: 291° (korr.; Zers.). Unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

3-β-Naphthyl-4-β-naphthylimino-3.4-dihydro-chinazolin-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{31}H_{23}O_2N_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}C(:N\cdot C_{10}H_7)\cdot N\cdot C_{10}H_7\\ N=C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Aus Äthoxalylanthranil und β-Naphthylamin bei allmählichem Erhitzen auf den Siedepunkt (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 126). — Graues, krystallinisches Pulver. F: 253—254° (korr.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Amylalkohol, Aceton und Benzol.

3-Anilino-chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{17}H_{15}O_3N_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ N=C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Beim Kochen von Äthoxalylanthranil mit Phenylhydrazin (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 126). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. Unlöslich in verd. Mineralsäuren, löslich in warmer Alkalilauge.

3-Amino-chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-hydrazid $C_9H_9O_2N_5 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot NH_2\\ N=C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2\end{array}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von N.N'-Bis-[3-amino-chinazolon-(4)-carboyl-(2)]-hydrazin (s. u.) mit konzentrierter Salzsäure (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 127). — Krystallwasserhaltige Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 202,5° (korr.). Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $C_9H_9O_2N_5 + 3HCl$. Nadeln (aus starker Salzsäure). F: 190—191° (korr.). Löslich in Wasser, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

N.N′-Bis-[3-amino-chinazolon-(4)-carboyl-(2)]-hydrazin $C_{18}H_{14}O_4N_8$ = $[C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot NH_2}_{N=C\cdot CO\cdot NH-}]_2$. *B.* Beim Kochen von Äthoxalylanthranil oder Methoxalylanthranil mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 126). — Amorphe, gelbe Masse (aus Alkohol). F: 157—158° (korr.; Zers.). Schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Schmelzen Ammoniak ab. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht 3-Amino-chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-hydrazid (s. o.).

3-Acetamino-chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-acetylhydrazid $C_{13}H_{13}O_4N_5$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}_{N=C\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Bei mehrmaligem Eindampfen von salzsaurem 3-Amino-chinazolon-(4)-carbonsäure-(2)-hydrazid (s. o.) mit geschmolzenem Natriumacetat und Acetanhydrid (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 127). — Gelbliches Pulver (aus Alkohol + Benzol), Tafeln mit Benzol (aus Benzol). F: 125° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_3N_2$.

1. ***4-Oxo-2-methyl-3.4-dihydro-chinazolin-carbonsäure-(6), 2-Methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6)*** $C_{10}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO_2C am Benzolring; CO—NH; N=C·CH_3]

3-[2.4-Dicarboxy-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) $C_{18}H_{12}O_7N_2$ = $HO_2C\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_3(CO_2H)_2}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Aus 4-Acetamino-isophthalsäure bei kurzem Erhitzen auf 300° (WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 384). — Gelber Niederschlag. F: 416° (korr.). Unlöslich in Wasser.

Trimethylester $C_{21}H_{18}O_7N_2$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Aus 4-Acetamino-isophthalsäure-dimethylester und Dimethylsulfat bei 124° (WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 403). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Essigester, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser und Benzol. Unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure. Ebullioskopisches Verhalten in Essigester und Aceton: W., M., E., SK.

Triäthylester $C_{24}H_{24}O_7N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Aus der Säure und alkoh. Salzsäure bei 75° (WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 386). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 332° (korr.).

2. ***4-Oxo-2-methyl-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin-carbonsäure-(7), 2-Methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(7)*** bezw. ***4-Oxy-2-methyl-chinazolin-carbonsäure-(7)*** $C_{10}H_8O_3N_2$, Formel I bezw. II bezw. III.

I. [Formel: HO_2C; CO—NH; N=C·CH_3] II. [Formel: HO_2C; CO—N; NH—C·CH_3] III. [Formel: OH; HO_2C; N; N; CH_3]

Nitril, 2-Methyl-7-cyan-chinazolon-(4) $C_{10}H_7ON_3$ = $NC\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot NH}_{N=C\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* In sehr geringer Menge beim Kochen von diazotiertem 7-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) mit Kaliumkupfercyanid (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 303—304° (korr.).

3. 4-Oxo-2.7-dimethyl-3.4(bezw. 1.4)-dihydro-chinazolin-carbonsäure-(6), 2.7-Dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) bezw. 4-Oxy-2.7-dimethyl-chinazolin-carbonsäure-(6)

IV. [Formel: HO_2C, CH_3; CO—NH; N=C·CH_3] V. [Formel: HO_2C, CH_3; CO—N; NH—C·CH_3] VI. [Formel: OH; HO_2C, CH_3; N; N; CH_3]

$C_{11}H_{10}O_3N_2$, Formel IV bezw. V bezw. VI. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{11}H_9O_4N$ (Formel VII; Syst. No. 4330) mit konz. Ammoniak in Gegenwart von etwas Kaliumhydroxyd (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.*

VII. [Formel: HO_2C, CH_3; CO—O; N=C·CH_3]

36, 581). — Verkohlt bei 340° (korr.), ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Ligroin, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol.

2.3.7-Trimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = $HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot CH_3\\ N = C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{11}H_9O_4N$ (Formel VII, S. 574). mit 33%iger Methylamin-Lösung in Gegenwart von etwas Kaliumhydroxyd (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 581). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 299,5° (korr.). Unlöslich oder sehr schwer löslich in Wasser, Ligroin, Äther, Essigester und Benzol. Leicht löslich in Alkalilauge.

3-Äthyl-2.7-dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = $HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_2H_5\\ N = C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 582). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 250,8° (unkorr.; Zers.).

3-Phenyl-2.7-dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) $C_{17}H_{14}O_3N_2$ = $HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_6H_5\\ N = C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{11}H_9O_4N$ (Formel VII, S. 574) mit Anilin (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 582). — Hellgelbe Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 300—301° (korr.). Unlöslich in Äther und Benzol.

3-Amino-2.7-dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) $C_{11}H_{11}O_3N_3$ = $HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot NH_2\\ N = C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus der Verbindung $C_{11}H_9O_4N$ (Formel VII, S. 574) und 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung bei Gegenwart von verd. Kalilauge (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 582). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 306° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Aceton, unlöslich in Ligroin, Chloroform, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

3-Benzalamino-2.7-dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) $C_{18}H_{15}O_3N_3$ = $HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_5\\ N = C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-2.7-dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) (s. o.) mit überschüssigem Benzaldehyd (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 583). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol unter Zusatz von Benzaldehyd). F: 237,5° (korr.). Zersetzt sich bei 278° (korr.). Löslich in Wasser, Ligroin, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther.

3-Acetamino-2.7-dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) $C_{13}H_{13}O_4N_3$ = $HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)<\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\ N = C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Eindampfen von 3-Amino-2.7-dimethyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) mit Acetanhydrid (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 582). — Tafeln (aus Alkohol). F: 220° (unkorr.). Löslich in Essigester, unlöslich in Ligroin, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

4. 4-Phenyl-5-acetyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{12}O_3N_2$ =

$$\begin{array}{l}C_6H_5\cdot HC\text{——}C\cdot CO_2H\\ CH_3\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N\end{array}$$

Äthylester $C_{14}H_{16}O_3N_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot HC\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CH_3\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von Benzalaceton mit Diazoessigester auf 75—80° (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1108). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. — Spuren von Salzsäure färben die alkoh. Lösung gelb, größere Mengen Salzsäure orange unter Abscheidung orangefarbener Nadeln; verd. Lösungen dieses Produkts erscheinen im auffallenden Licht grün, im durchfallenden Licht gelb.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{20}O_3N_2$.

1. *[3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-[3.5-dimethyl-4-carboxy-pyrryl-(2)]-methan, 3.5.3'.5'-Tetramethyl-4'-acetyl-pyrromethan-(2.2')-carbonsäure-(4)*[1] $C_{16}H_{20}O_3N_2$ = $\begin{array}{l}HO_2C\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\quad CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot CH_3\\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\text{——}CH_2\text{——}C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$.

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 41.

Äthylester $C_{18}H_{24}O_3N_2$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\ \ CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\text{——}CH_2\text{——}\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und Formaldehyd in heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **87**, 261). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 231—232°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Essigester und Aceton. Die Lösung in Eisessig wird bei längerem Kochen grün.

2. ***[2.4 - Dimethyl - 5 - acetyl - pyrryl - (3)] - [3.5 - dimethyl - 4 - carboxy - pyrryl - (2)] - methan, 3.5.2'.4'-Tetramethyl-5'-acetyl-pyrromethan-(2.3')-carbonsäure-(4)*** [1]) $C_{16}H_{20}O_3N_2$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\ \ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\text{——}CH_2\text{——}\overset{\|}{C}\text{——}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$.

Äthylester $C_{18}H_{24}O_3N_2$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\ \ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\text{——}CH_2\text{——}\overset{\|}{C}\text{——}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol und Formaldehyd in siedender alkoholischer Lösung in Gegenwart von Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **87**, 260). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 188° bis 189°. Löslich in Chloroform, Essigester, Alkohol, Aceton und Eisessig. Die Lösung in Eisessig färbt sich beim Kochen gelb. — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig auf dem Wasserbad 2.3.4-Trimethyl-pyrrol.

6. **α-[3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-α-[3.5-dimethyl-4-carboxy-pyrryl-(2)]-äthan, 3.5.3'.5'.ms-Pentamethyl-4'-acetyl-pyrromethan-(2.2')-carbonsäure-(4)** [1]) $C_{17}H_{22}O_3N_2$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\ \ CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$.

Äthylester $C_{19}H_{26}O_3N_2$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\ \ CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol und 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Acetaldehyd in siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **87**, 266). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 202—203°, schmilzt bei ca. 209°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, löslich in Essigester und Chloroform. — Gibt mit wenig Natriumnitrit in Eisessig Rotfärbung, die nach einiger Zeit wieder verschwindet.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3N_2$.

Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_3N_2$.

1. ***3 (bezw. 5) - Methyl - 4 - [2 - carboxy - benzoyl] - pyrazol*** $C_{12}H_{10}O_3N_2$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ \quad H\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ \quad H\overset{|}{C}{:}N\cdot \overset{|}{N}H \end{array}$.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-[2-carboxy-benzoyl]-pyrazol $C_{18}H_{13}O_3N_2Cl$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C\text{————}C\cdot CH_3 \\ \quad Cl\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-o-toluyl-pyrazol (S. 265) mit wäßr. Chromtrioxyd-Lösung in Eisessig-Schwefelsäure unterhalb 20° (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 750). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung im Rohr auf 140—150° die Verbindung $N\!\!<\!\!\begin{array}{l} C(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot C\text{————}C\cdot CH_3 \\ NH\text{————}\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$ (Syst. No. 4173) und deren Hydrazid.

Methylester $C_{19}H_{15}O_3N_2Cl = N_2C_{17}H_{12}OCl(CO_2\cdot CH_3)$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure bei längerem Erhitzen mit Methyljodid in Äther im Rohr auf dem Wasserbad (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 750). — Nadeln. F: 122°.

2. ***3 (bezw. 5) - Methyl - 4 - [4 - carboxy - benzoyl] - pyrazol*** $C_{12}H_{10}O_3N_2$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ \quad H\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ \quad H\overset{|}{C}{:}N\cdot \overset{|}{N}H \end{array}$.

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 41.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-[4-carboxy-benzoyl]-pyrazol $C_{18}H_{13}O_3N_2Cl$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-p-toluyl-pyrazol (S. 266) mit Chromtrioxyd in verd. Schwefelsäure unter Kühlung (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 747). — Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Essigsäure). F: 195°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in heißem Wasser. — Zersetzt sich bei höherer Temperatur. Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung im Rohr auf 140—150° die Verbindung $N\langle\begin{matrix}C(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ NH & \text{——} & C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$ (Syst. No. 4173). — $NaC_{18}H_{12}O_3N_2Cl$. Schuppen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $AgC_{18}H_{12}O_3N_2Cl$.

Methylester $C_{19}H_{15}O_3N_2Cl = N_2C_{17}H_{12}OCl(CO_2\cdot CH_3)$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-[4-carboxy-benzoyl]-pyrazol beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung oder beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther im Rohr auf dem Wasserbad (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 748). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol.

3. ***Lactam der 3-[α-Amino-äthyliden]-indolin-dicarbonsäure-(2.2)*** $C_{12}H_{10}O_3N_2$, Formel I.

I. $C_6H_4\langle\begin{matrix}C{=}C(CH_3) \\ NH\end{matrix}\rangle C(CO_2H)\cdot CO\rangle NH$ II. $C_6H_4\langle\begin{matrix}C{=}C(CH_3) \\ N(OH)\end{matrix}\rangle C(CN)\cdot CO\rangle NH$

Lactam der 1-Oxy-3-[α-amino-äthyliden]-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2) $C_{12}H_9O_2N_3$, Formel II, bezw. desmotrope Oxy-Form. *B.* Aus 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 538) beim Erwärmen mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge (HELLER, WUNDERLICH, *B.* **47**, 1628). — Krystalle (aus Essigsäure und verd. Mineralsäure). Sintert oberhalb 260° unter Dunkelfärbung. Leicht löslich in kaltem Eisessig, sonst schwer löslich. — Liefert beim Erhitzen mit Säuren im Rohr 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2). — Gibt mit Ferrichlorid eine rotbraune Färbung.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3N_2$.

4′-Oxo-{[cyclopenteno-(1′)]-1′.2′:2.3-chinoxalin}-carbonsäure-(3′), 2.3-[Carboxy-acetonylen]-chinoxalin („Benzo-β-ketopentamethylenazin-carbonsäure") bezw. **4′-Oxy-{[cyclopentadieno-(1′.3′)]-1′.2′:2.3-chinoxalin}-carbonsäure-(3′)** $C_{12}H_8O_3N_2$, Formel III bezw. IV.

III. $C_6H_4\langle\begin{matrix}N{=}C\text{—}CH_2 \\ N{=}C\text{—}CH(CO_2H)\end{matrix}\rangle CO$ IV. $C_6H_4\langle\begin{matrix}N{=}C\text{—}CH_2 \\ N{=}C\text{—}C(CO_2H)\end{matrix}\rangle C\cdot OH$

Äthylester $C_{14}H_{12}O_3N_2 = N_2C_{11}H_7O(CO_2\cdot C_2H_5)$ *(S. 240)*. *B.* Aus Oxalylacetessigsäure-äthylester und o-Phenylendiamin in Alkohol (WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] **95**, 294). Beim Kochen von 4′-Äthoxy-{[cyclopentadieno-(1′.3′)]-1′.2′:2.3-chinoxalin}-carbonsäure-(3′)-äthylester (S. 562) mit ca. 50%iger Essigsäure (W., SCH.). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). Zersetzt sich bei 210—220°, ohne zu schmelzen. Löslich in konz. Salzsäure mit dunkelgelber Farbe. Fluoresciert in Alkohol, Benzol und Chloroform mit blaugrüner Farbe.

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3N_2$.

Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_3N_2$.

1. ***5 (bezw. 3)-Oxo-4-benzhydryl-pyrazolin-carbonsäure-(3 bezw. 5), 4-Benzhydryl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5)*** $C_{17}H_{14}O_3N_2$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot HC$——$C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $(C_6H_5)_2CH\cdot C{=}C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot NH$.

1-Phenyl-4-benzhydryl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{25}H_{22}O_3N_2$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot HC$———$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von β.β-Diphenyl-α-oxal-propionsäurediäthylester-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 95) auf 195—200° (WISLICENUS, EBLE, *B.* 50, 258). — Prismen (aus Ligroin), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

2. ***4-Phenyl-5-benzoyl-Δ²-pyrazolin-carbonsäure-(3)*** $C_{17}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot HC$———$C\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N$.

Äthylester $C_{19}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot HC$———$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_5\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Beim Erwärmen von Benzal-acetophenon mit Diazoessigester in wenig Ligroin auf dem Wasserbad, neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* 41, 1100). — Platten (aus Alkohol). F: 156° bis 158°. Löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Bei längerem Erhitzen auf Temperaturen, bei denen noch keine Zersetzung stattfindet, entsteht die niedrigerschmelzende Form. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur erhält man 4.6-Diphenyl-pyron-(2). Gibt beim Erhitzen auf 220—225° in Gegenwart von Platin die höherschmelzende Form des 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylesters. Bei kurzer Einw. von Chlorwasserstoff auf die Lösung in Alkohol oder Methanol entsteht unter Rotfärbung eine Verbindung $C_{38}H_{32}O_4N_4$ (s. u.) (K., ST., *Am. Soc.* 41, 1100, 1106).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln. F: 102,5—103° (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* 41, 1100). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt mit wenig Chlorwasserstoff in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

Verbindung $C_{38}H_{32}O_4N_4$. Zur Konstitution vgl. KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* 41, 1106. — *B.* Bei kurzer Einw. von Chlorwasserstoff auf 4-Phenyl-5-benzoyl-Δ²-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (s. o.) in Alkohol oder Methanol (K., ST.). — Rote Nadeln. F: 266—268°. Sublimiert im Vakuum bei 400°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. 1 Tl. löst sich in ca. 100 Tln. heißem Nitrobenzol. Die Lösungen fluorescieren im auffallenden Licht orangerot, im durchfallenden Licht violettrot. Die Lösungen in Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff werden im Sonnenlicht gelb. — Gibt bei Einw. von alkoh. Salzsäure die Verbindung $C_{38}H_{35}O_5N_4Cl$ (s. u.). Bei längerem Kochen mit Eisessig entsteht die Verbindung $C_{38}H_{36}O_6N_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{38}H_{35}O_5N_4Cl$. *B.* Bei Einw. von alkoh. Salzsäure auf die Verbindung $C_{38}H_{32}O_4N_4$ (s. o.) (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* 41, 1107). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 258—259°. — Wird beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Eisessig rot.

Verbindung $C_{38}H_{36}O_6N_4$. *B.* Aus der Verbindung $C_{38}H_{32}O_4N_4$ (s. o.) bei längerem Kochen mit Eisessig (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* 41, 1107). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 181°.

4-Phenyl-5-[4-brom-benzoyl]-Δ²-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{17}O_3N_2Cl$ = $C_6H_5\cdot HC$———$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_4Br\cdot CO\cdot HC\cdot NH\cdot N$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-ω-benzal-acetophenon mit Diazoessigester in Ligroin auf dem Wasserbad (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* 41, 1099). — Tafeln (aus Alkohol). F: 150—154° (unter Aufschäumen). — Gibt beim Erhitzen auf 170—200° 4-Phenyl-6-[4-brom-phenyl]-pyron-(2) und sehr wenig 2-Phenyl-3-[4-brom-benzoyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester. Bei kurzer Einw. von methylalkoholischer Salzsäure entsteht die Verbindung $C_{38}H_{31}O_4N_4Br$ (s. u.) (K., ST., *Am. Soc.* 41, 1107).

Verbindung $C_{38}H_{31}O_4N_4Br$. Zur Konstitution vgl. KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* 41, 1106. — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von 4-Phenyl-5-[4-brom-benzoyl]-Δ²-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (s. o) (K., ST., *Am. Soc.* 41, 1107). — Purpurrote Nadeln. F: 268—270°.

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3N_2$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{12}O_3N_2$.

1. ***4-Phenyl-5(bezw. 3)-benzoyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)*** $C_{17}H_{12}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot C$———$C\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. $C_6H_5\cdot C$===$C\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot CO\cdot C:N\cdot NH$.

4 - Phenyl - 5 (bezw. 3) - [4 - brom - benzoyl] - pyrazol - carbonsäure - (3 bezw. 5) $C_{17}H_{11}O_3N_2Br$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{——}C\cdot CO_2H\\ C_6H_4Br\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H\\ C_6H_4Br\cdot CO\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}H\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von äquimolekularen Mengen 4-Brom-ω-benzal-acetophenon und Diazoessigester anfangs auf 90—95°, dann allmählich auf 175° und nachfolgenden Behandeln mit alkoh. Kalilauge (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1098). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216—217° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 245° 4-Phenyl-3(bezw. 5)-[4-brom-benzoyl]-pyrazol.

2. *Lactam der 3 - [α - Amino - benzal] - indolin - dicarbonsäure - (2.2)* $C_{17}H_{12}O_3N_2$, Formel I.

I. C_6H_4-Ring mit $\cdot$NH$\cdot$ und C$=$C(C_6H_5)$\cdot$NH$\cdot$CO$\cdot$C(CO_2H) (Lactam)   II. entsprechend mit N(OH) und C(CN)

Formel I: $C_6H_4<\begin{array}{l}C{=\!=}C(C_6H_5)\\ NH\cdot C(CO_2H)\cdot CO\end{array}>NH$

Formel II: $C_6H_4<\begin{array}{l}C{=\!=}C(C_6H_5)\\ N(OH)\cdot C(CN)\cdot CO\end{array}>NH$

Lactam der 1 - Oxy - 3 - [α - amino - benzal] - 2 - cyan - indolin - carbonsäure - (2) $C_{17}H_{11}O_2N_3$, Formel II, bezw. desmotrope Oxy-Form. *B.* Aus 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-benzoylamid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 538) beim Behandeln mit verd. Natronlauge oder Soda-Lösung (HELLER, WUNDERLICH, *B.* **47**, 1628). — Hygroskopische, gelbe Nadeln (aus Methanol). Färbt sich von 265° an dunkel, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in verd. Salzsäure und in Soda-Lösung, unlöslich in Natriumdicarbonat-Lösung und Natriumacetat-Lösung. — Liefert beim Erhitzen mit 15%iger Schwefelsäure auf 150° Benzoesäure und 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2). — Gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung.

2. 4-Phenyl-5-cinnamoyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(3) $C_{19}H_{16}O_3N_2$ = $\begin{array}{l}\quad\ C_6H_5\cdot HC\text{——}C\cdot CO_2H\\ C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot H\overset{|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$

Äthylester $C_{21}H_{20}O_3N_2 = N_2C_{18}H_{15}O(CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Dibenzalaceton mit Diazoessigester in Ligroin auf 50—70° (KOHLER, STEELE, *Am. Soc.* **41**, 1107). — Hellgelbe Platten (aus Alkohol). F: 164,5—165°. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt mit alkoh. Salzsäure eine blutrote Färbung; die verd. Lösungen erscheinen im auffallenden Licht grün, im durchfallenden Licht rot.

2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4N_2$.

1. 2.5-Dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4), Hydantoin-carbonsäure-(5) $C_4H_4O_4N_2$ = $\begin{array}{l}HO_2C\cdot HC\cdot NH\\ \quad\ \ O\overset{|}{C}\cdot NH\end{array}>CO$.

Amid $C_4H_5O_3N_3$ = $\begin{array}{l}H_2N\cdot CO\cdot HC\cdot NH\\ \qquad\quad\ O\overset{|}{C}\cdot NH\end{array}>CO$. *B.* In geringer Menge aus Carbäthoxy-aminomalonsäurediamid durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder von alkoh. Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 362). — Prismen oder Platten (aus verd. Alkohol). F: 249° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

1-Methyl-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4), 3-Methyl-hydantoin-carbonsäure-(5) $C_5H_6O_4N_2$ = $\begin{array}{l}HO_2C\cdot HC\text{——}NH\\ \quad\ \ O\overset{|}{C}\cdot N(CH_3)\end{array}>CO$. *B.* Aus dem Methylamid (s. u.) beim Erwärmen mit Barytwasser auf 80° (BILTZ, *B.* **46**, 3409). — Tafeln (aus Wasser). F: 130° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther und Chloroform. — Gibt beim Erhitzen auf 190° 3-Methyl-hydantoin.

1 - Methyl - 2.5 - dioxo - imidazolidin - carbonsäure - (4) - methylamid, 3 - Methyl-hydantoin - carbonsäure - (5) - methylamid $C_6H_9O_3N_3$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot HC\text{——}NH\\ \qquad\qquad\quad\ O\overset{|}{C}\cdot N(CH_3)\end{array}>CO$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Methyl-4-methoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-

[α-methyl-ureid] oder 1-Methyl-4-äthoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-[α.ω-dimethyl-ureid] mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) bei Gegenwart von etwas Phosphoniumjodid auf 60—70° (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 163, 165). Aus Isoapokaffein (Syst. No. 4673) beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei Gegenwart von Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (B., *B.* **46**, 3409). — Prismen (aus Alkohol). F: 240° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther (B.).

3-Methyl-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methylamid, 1-Methyl-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid, Hydrokaffursäure $C_6H_9O_3N_3$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \cdot N(CH_3)$ / OC——NH $>CO$ *(S. 246). B.* Aus Apokaffein beim Erwärmen mit 60%iger Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (BILTZ, HEYN, *B.* **45**, 1668). — F: 250—252° (korr.).

1.3-Dimethyl-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methylamid, 1.3-Dimethyl-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid („Desoxyallokaffursäure") $C_7H_{11}O_3N_3$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \cdot N(CH_3)$ / $OC \cdot N(CH_3)$ $>CO$ *(S. 246). B.* Aus Allokaffursäure (S. 606) durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei Gegenwart von etwas Phosphoniumjodid (BILTZ, *B.* **43**, 1613). — Prismen (aus Alkohol). Sintert von ca. 170° ab, F: 180°. 100 Tle. siedender Alkohol lösen ca. 17,5 Tle.; leicht löslich in Aceton, Essigsäure und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, kaum in Äther, Benzol und Ligroin. — Beim Eindampfen einer mit Chlor gesättigten wäßrigen Lösung entsteht Allokaffursäure. Beim Erwärmen mit Barytwasser wird Methylamin abgespalten.

1.3-Dimethyl-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-äthylamid, 1.3-Dimethyl-hydantoin-carbonsäure-(5)-äthylamid $C_8H_{13}O_3N_3$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \cdot N(CH_3)$ / $OC \cdot N(CH_3)$ $>CO$. *B.* Aus dem Dimethyl-äthyl-kaffolid nebenstehender Formel (Syst. No. 4673) durch Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von etwas Phosphoniumjodid (BILTZ, MAX, *A.* **414**, 78). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (korr.). Kp: ca. 290° (Zers.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin.

$C_2H_5 \cdot N \cdot CO$ / OC—O $>C \cdot N(CH_3)$ / $OC \cdot N(CH_3)$ $>CO$

3-Methyl-1-äthyl-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methylamid, 1-Methyl-3-äthyl-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid $C_8H_{13}O_3N_3$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot HC$—$N(CH_3)$ / $OC \cdot N(C_2H_5)$ $>CO$. *B.* Aus dem Dimethyl-äthyl-kaffolid nebenstehender Formel durch Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (BILTZ, BERGIUS, *A.* **414**, 65). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 185° (korr.). Kp: ca. 220—230° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, löslich in Eisessig und Benzol, schwer löslich in Wasser, kaum in Äther und Ligroin.

$CH_3 \cdot N \cdot CO$ / OC—O $>C \cdot N(CH_3)$ / $OC \cdot N(C_2H_5)$ $>CO$

2. [2.5-Dioxo-imidazolidyl-(4)]-essigsäure, Hydantoin-essigsäure-(5)

$C_5H_6O_4N_2$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH$ / $OC \cdot NH$ $>CO$.

a) ***Optisch aktive Form*** *(vgl. S. 247). B.* Durch Eindampfen einer Lösung von l-Asparaginsäure und Kaliumcyanat in Wasser und Kochen des Rückstandes mit verd. Salzsäure (DAKIN, *Am.* **44**, 57). — Prismen (aus Wasser). F: 220—225°. Schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{19}$: —125° (1n-Natronlauge; c = 5). Racemisiert sich in verd. Natronlauge.

b) ***Optisch inaktive Form*** *(vgl. S. 247). B.* Aus der opt.-akt. Form durch Einw. von verd. Natronlauge (DAKIN, *Am.* **44**, 58). — F: 225—228° (D.), 228—229° (Zers.) (WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 193).

[5-Oxo-2-thion-imidazolidyl-(4)]-essigsäure, 2-Thio-hydantoin-essigsäure-(5) $C_5H_6O_3N_2S$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH$ / $OC \cdot NH$ $>CS$. *B.* Aus dem Amid (S. 581) durch Verseifen (JOHNSON, GUEST, *Am.* **48**, 106). Beim Erwärmen von 1-Acetyl-2-thio-hydantoin-essigsäure-(5)-amid mit Salzsäure (J., G., *Am.* **48**, 109). — Tafeln (aus Wasser). F: 222° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit einer wäßr. Lösung von Chloressigsäure Hydantoin-essigsäure-(5) (F: 214—215°). — Gibt mit Phosphorwolframsäure sowie mit

Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 370).

Amid $C_5H_7O_2N_3S = \begin{matrix} H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix} \!\!>\! CS$. *B.* Neben 1-Acetyl-2-thio-hydantoin-essigsäure-(5)-amid aus Asparagin bei der Einw. von Kaliumrhodanid in Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas Eisessig auf dem Wasserbad (JOHNSON, GUEST, *Am.* **48**, 108). — Krystalle (aus Wasser). F: 246° (Zers.).

[1-Phenyl-5-oxo-2-thion-imidazolidyl-(4)]-essigsäure, 3-Phenyl-2-thio-hydantoin-essigsäure-(5) $C_{11}H_{10}O_3N_2S = \begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix} \!\!>\! CS$. *B.* Durch Kochen des Amids (s. u.) mit Kalilauge (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **10**, 145). — Prismen (aus Alkohol). F: 233—234° (Zers.). Löslich in etwa 1747 Tln. Wasser bei 25°.

Amid $C_{11}H_{11}O_2N_3S = \begin{matrix} H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC\text{——}NH \\ OC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix} \!\!>\! CS$. *B.* Aus Asparagin-Kalium und Phenylsenföl in verd. Alkohol (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **10**, 145). — Prismen (aus Alkohol). F: 234°. Löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in Äther. 1 Tl. löst sich in ca. 1550 Tln. Wasser.

[3-Acetyl-5-oxo-2-thion-imidazolidyl-(4)]-essigsäure-amid, 1-Acetyl-2-thio-hydantoin-essigsäure-(5)-amid $C_7H_9O_3N_3S = \begin{matrix} H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ OC\text{————}NH \end{matrix} \!\!>\! CS$. *B.* Durch Einw. von Ammoniumrhodanid auf Asparagin in Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas Eisessig auf dem Wasserbad (JOHNSON, GUEST, *Am.* **48**, 108; J., NICOLET, *Am.* **49**, 199). — Prismen (aus Wasser). F: 223—224° (J., N.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol (J., G.).

3. Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_4N_2$.

1. ***[2.4-Dioxo-hexahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure, Hydrouracil-essigsäure-(5)*** $C_6H_8O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CO\text{—}NH \\ CH_2\cdot NH \end{matrix}\!>\!CO$.

[5.6-Dibrom-2.4-dioxo-hexahydropyrimidyl-(5)]-essigsäureamid, 4.5-Dibrom-hydrouracil-essigsäure-(5)-amid $C_6H_7O_3N_3Br_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot BrC\!<\!\begin{matrix} CO\text{——}NH \\ CHBr\cdot NH \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus Uracil-essigsäure-(5)-amid (S. 587) bei der Einw. von 2 Mol Brom in Gegenwart von 8 Mol Kalilauge bei 85° (JOHNSON, AMBLER, *Am. Soc.* **33**, 983). — Hellgelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_6H_7O_3N_3Br_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 280°.

2. ***β-[2.5-Dioxo-imidazolidyl-(4)]-propionsäure, Hydantoin-[β-propionsäure]-(5)*** $C_6H_8O_4N_2 = \begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix} \!\!>\! CO$.

a) ***Optisch aktive Form.*** *B.* Aus d-Glutaminsäure durch Erhitzen mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Salzsäure (DAKIN, *Am.* **44**, 58; *Biochem. J.* **13**, 406). — Nadeln (aus Wasser). F: 179—181° (D.), 179—180° (WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 194). Schwer löslich in Wasser (D.). $[\alpha]_D^{20}$: —50° (Wasser; c = 2); $[\alpha]_D^{20}$: —79° (1n-Natronlauge; c = 4) (D.; vgl. a. W.); wird in alkal. Lösung allmählich racemisiert (D.; W.). — Gibt beim Erhitzen mit Brom in Eisessig β-[2.5-Dioxo-imidazolidyliden-(4)]-propionsäure und β-Brom-β-[2.5-dioxo-imidazolidyl-(4)]-propionsäure, beim Erhitzen mit Brom und Eisessig bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure hauptsächlich die letzte Säure (D., *Biochem. J.* **13**, 406). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Brom im Rohr auf 95° entsteht β-Chlor-β-[2.5-dioxo-imidazolyl-(4)]-propionsäure (D.).

b) ***Optisch inaktive Form.*** *B.* Aus der opt.-akt. Form durch Einw. von verd. Natronlauge (DAKIN, *Am.* **44**, 59; WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 194). Aus dl-Glutaminsäure durch Erhitzen mit Kaliumcyanat in Wasser und Kochen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Salzsäure (W., *J. biol. Chem.* **34**, 193). Durch Kochen von α-Ureido-glutarsäure mit verd. Schwefelsäure (LIPPICH, *H.* **90**, 143). Aus 2-Thio-hydantoin-[β-propionsäure]-(5) beim Kochen mit Chloressigsäure und Wasser (JOHNSON, GUEST, *Am.* **47**, 249). — Krystalle (aus Wasser). F: 179—180° (W.), 167—169° (D.), 168° (L.), 165° (J., G.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther (L.).

β-Chlor-β-[2.5-dioxo-imidazolidyl-(4)]-propionsäure $C_6H_7O_4N_2Cl$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO. *B.* Durch Erwärmen von akt. Hydantoin-[β-propionsäure]-(5) mit rauchender Salzsäure und Brom im Rohr auf 95° (DAKIN, *Biochem. J.* **13**, 409). — Platten (aus verd. Salzsäure).

β-Brom-β-[2.5-dioxo-imidazolidyl-(4)]-propionsäure $C_6H_7O_4N_2Br$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von akt. Hydantoin-[β-propionsäure]-(5) in Eisessig-Bromwasserstoff mit Brom im Rohr auf 60—70° (DAKIN, *Biochem. J.* **13**, 407). — Würfel und Prismen (aus 30%iger Bromwasserstoffsäure). F: 228° bis 230° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung, schwer in Äther, leicht in Essigsäure. Ist opt.-inaktiv (D., *Biochem. J.* **13**, 402). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und heißer Essigsäure Hydantoin-[β-propionsäure]-(5). Gibt bei mehrstündigem Kochen mit Wasser Hydantoin-[β-acrylsäure]-(5). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure im Rohr und mehrstündigen Kochen des Reaktionsprodukts mit Kalkmilch dl-β-Oxy-glutaminsäure. Spaltet beim Erwärmen mit konz. Natronlauge Brom, beim Erhitzen mit Pyridin auf 100° Brom und Kohlendioxyd ab.

β-[5-Oxo-2-thion-imidazolidyl-(4)]-propionsäure, 2-Thio-hydantoin-[β-propionsäure]-(5) $C_6H_8O_3N_2S$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CS. *B.* Aus dem 1-Lactam der 2-Thio-hydantoin-[β-propionsäure]-(5) H_2C<$CH_2\cdot HC\cdot CO$ / CO — $N\cdot CS$>NH (S. 421) beim Eindampfen mit verd. Salzsäure (JOHNSON, GUEST, *Am.* **47**, 248). — Platten (aus Wasser). F: 122°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol. — Geht beim Kochen mit Chloressigsäure und Wasser in Hydantoin-[β-propionsäure]-(5) über.

β-[1-Phenyl-5-oxo-2-thion-imidazolidyl-(4)]-propionsäure, 3-Phenyl-2-thio-hydantoin-[β-propionsäure]-(5) $C_{12}H_{12}O_3N_2S$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC$——$NH$ / $OC\cdot N(C_6H_5)$ >CS. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Glutaminsäure durch Einw. von Phenylisothiocyanat in verd. Alkohol und Eindampfen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **10**, 146). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170° (schwache Zersetzung). Löslich in ca. 556 Tln. Wasser bei 25°, ziemlich leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in siedendem Benzol.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4N_2$.

1. 4.5-Dioxo-pyrazolin-carbonsäure-(3) $C_4H_2O_4N_2$ = OC——$C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot N$.

5-Oxo-4-oximino-pyrazolin-carbonsäure-(3), 4-Isonitroso-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_4H_3O_4N_3$ = $HO\cdot N{:}C$——$C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot N$ (*S. 248*). *B.* Aus Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) durch Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 294). — Krystalle (aus Methanol). F: 217—220°.

Amid $C_4H_4O_3N_4$ = $HO\cdot N{:}C$——$C\cdot CO\cdot NH_2$ / $OC\cdot NH\cdot N$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die ätherische Lösung des Azids (S. 583) (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 300). — Grünstichig gelbes Pulver. Bräunt sich von 240° ab. Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. — $NH_4C_4H_3O_3N_4$. Fleischrote Flocken. Bräunt sich von 220° ab, ist bei 290° noch nicht völlig zersetzt. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin.

Anilid $C_{10}H_8O_3N_4$ = $HO\cdot N{:}C$——$C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot NH\cdot N$. *B.* Neben dem Anilinsalz aus dem Azid (S. 583) bei der Einw. von Anilin (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 301). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 211—216° (Zers.). Löslich in 50 Tln. heißem Alkohol, schwer

löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Löst sich in Alkalilauge mit tiefbraunroter Farbe. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{10}H_8O_3N_4$. Hellorangefarbene Nadeln, F: 161—164° oder dunkelcarminrotes Krystallpulver, F: 158—162° (aus Alkohol + Anilin). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther. Spaltet bei längerem Erhitzen auf 115—120° sowie bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol 1 Mol Anilin ab.

p-Toluidid $C_{11}H_{10}O_3N_4 = \begin{matrix} HO\cdot N:C & — & C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$. *B.* Im Gemisch mit dem p-Toluidinsalz aus dem Azid (s. u.) und p-Toluidin in Äther (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 303). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 222—223° (Zers.).

Azid $C_4H_2O_3N_6 = \begin{matrix} HO\cdot N:C & — & C\cdot CO\cdot N_3 \\ OC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-hydrazid in verd. Salzsäure durch Behandeln mit Natriumnitrit (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 298). — Hellgelbe Flocken. Verpufft bei 100—105°, im vorgewärmten Bad bei 90°. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und Wasser, schwer in Äther, fast unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol. Löslich in Alkalilauge mit tiefroter Farbe.

1-[4-Sulfo-phenyl]-5-oxo-4-[4-sulfo-phenylhydrazono]-pyrazolin-carbonsäure-(3) bezw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[1-(4-sulfo-phenyl)-5-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)] ([Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[1-(4-sulfo-phenyl)-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)]) $C_{16}H_{12}O_9N_4S_2 =$
$\begin{matrix} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C & — & C\cdot CO_2H \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot SO_3H)\cdot N \end{matrix}$ bezw.
$\begin{matrix} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C & — & C\cdot CO_2H \\ HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot SO_3H)\cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Tartrazinsäure** *(S. 252)*. — Absorptionsspektrum des Trinatriumsalzes (Tartrazin): HNATEK, *C.* **1915** II, 1231; POTAPENKO, Ж. **48**, 804. Tartrazin wird durch Brom entfärbt; gibt mit α-Naphthol + Natriumcarbonat eine rote Färbung (MATHEWSON, *Chem. N.* **107**, 265). Wird durch Bac. coli unter Bildung von Sulfanilsäure zersetzt (SISLEY, PORCHER, PANISSET, *C. r.* **152**, 1796).

2. Oxo-carbonsäuren $C_5H_4O_4N_2$.

1. ***2.6-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)*** bezw. ***2.6-Dioxy-pyrimidin-carbonsäure-(4)*** $C_5H_4O_4N_2 = HC\!<\!\begin{matrix} C(CO_2H)\cdot NH \\ CO — NH \end{matrix}\!>\!CO$ bezw. $HC\!<\!\begin{matrix} C(CO_2H)\cdot N \\ C(OH) = N \end{matrix}\!>\!C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***Uracil-carbonsäure-(4), Orotsäure*** *(S. 253)*. *B.* Aus dem Amid (s. u.) beim Kochen mit Kalilauge (BEHREND, STRUVE, *A.* **378**, 163). Durch Oxydation von 4-Methyl-uracil mit Kaliumferricyanid in Kalilauge (B., ST., *A.* **378**, 167). — Die wasserhaltige Säure löst sich in ca. 70 Tln. siedendem Wasser und in 550 Tln. Wasser von 18°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser Oxalsäure und Oxalursäure. — $NH_4C_5H_3O_4N_2 + H_2O$. Blättchen. — $KC_5H_3O_4N_2$.

Äthylester $C_7H_8O_4N_2 = HC\!<\!\begin{matrix} C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH \\ CO — NH \end{matrix}\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 254)*. F: 187—188° (BEHREND, STRUVE, *A.* **378**, 165).

Amid $C_5H_5O_3N_3 = HC\!<\!\begin{matrix} C(CO\cdot NH_2)\cdot NH \\ CO — NH \end{matrix}\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Oxydation von 4-Methyl-uracil mit Kaliumferricyanid in Ammoniak bei 60—80° (BEHREND, STRUVE, *A.* **378**, 158). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Löslich in ca. 110 Tln. siedendem Wasser und in ca. 2000 Tln. Wasser von 20°. — Liefert beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge Uracil-carbonsäure-(4). — $KC_5H_4O_3N_3 + 2H_2O$. Krystalle. Löslich in ca. 12 Tln. heißem Wasser, in ca. 120 Tln. kaltem Wasser.

1.3-Dimethyl-5-nitroso-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-nitriloxyd, 1.3-Dimethyl-5-nitroso-uracil-carbonsäure-(4)-nitriloxyd $C_7H_6O_4N_4 =$
$ON\cdot C\!<\!\begin{matrix} C[C:N(:O)]\cdot N(CH_3) \\ CO — N(CH_3) \end{matrix}\!>\!CO$ bezw. $ON\cdot C\!<\!\begin{matrix} C\left(C\!<\!\begin{matrix} O \\ N \end{matrix}\right)\cdot N(CH_3) \\ CO — N(CH_3) \end{matrix}\!>\!CO$ *(S. 255)*. Hellgrüne Tafeln (aus Eisessig). F: 171° (Zers.) (BEYTHIEN, *A.* **389**, 220). Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther; die Lösungen sind tiefgrün. Löst sich in kalter konzentrierter Salzsäure. — Wird bei längerem Erhitzen mit Wasser und Alkohol zersetzt. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 1.3-Dimethyl-violursäure.

1.3-Dimethyl-5-nitro-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 1.3-Dimethyl-5-nitro-uracil-carbonsäure-(4) $C_7H_7O_6N_3 = O_2N\cdot C{<}^{C(CO_2H)\cdot N(CH_3)}_{CO\text{———}N(CH_3)}{>}CO$ *(S. 256)*. F: 141—142° (Zers.) (BEYTHIEN, *A.* **389**, 223).

1-Äthyl-5-nitro-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 1-Äthyl-5-nitro-uracil-carbonsäure-(4) $C_7H_7O_6N_3 = O_2N\cdot C{<}^{C(CO_2H)\cdot NH}_{CO\text{—}N(C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Aus 1-Äthyl-4-methyl-uracil beim Erwärmen mit stickoxydhaltiger Salpeterschwefelsäure (BEHREND, BÜCKENDORFF, *A.* **385**, 320). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 189° (Zers.). — Liefert bei längerem Erhitzen auf 140—150° 1-Äthyl-5-nitro-uracil.

2. ***2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5), Uracil-carbonsäure-(5)*** $C_5H_4O_4N_2 = HO_2C\cdot C{<}^{CO\cdot NH}_{CH\cdot NH}{>}CO$.

4-Oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5) bezw. **4-Oxy-2-mercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)** $C_5H_4O_3N_2S = HO_2C\cdot C{<}^{CO\cdot NH}_{CH\cdot NH}{>}CS$ bezw. $HO_2C\cdot C{<}^{C(OH):N}_{CH\text{——}N}{>}C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **2-Thio-uracil-carbonsäure-(5)**. *B.* Aus 2-Thio-cytosin-carbonsäure-(5) beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure (JOHNSON, AMBLER, *Am. Soc.* **33**, 982). — Krystalle (aus Wasser). F: 246—247° (Zers.).

4-Imino-2-thion-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5) bezw. **4-Amino-thio-pyrimidon-(2)-carbonsäure-(5)** (**4-Amino-2-mercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5)**) $C_5H_5O_2N_3S = HO_2C\cdot C{<}^{C(:NH)\cdot NH}_{CH\text{——}NH}{>}CS$ bezw. $HO_2C\cdot C{<}^{C(NH_2):N}_{CH\text{——}NH}{>}CS$ bezw. weitere desmotrope Formen, **2-Thio-cytosin-carbonsäure-(5)**. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung mit Kalilauge (JOHNSON, AMBLER, *Am. Soc.* **33**, 982). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt bei 253—263° unter Aufschäumen. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Eisessig, löslich in Salzsäure. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure 2-Thio-uracil-carbonsäure-(5).

Äthylester $C_7H_9O_2N_3S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{<}^{C(:NH)\cdot NH}_{CH\text{——}NH}{>}CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus β-Äthoxy-α-cyan-acrylsäureäthylester und Thioharnstoff in heißer alkoholischer Natriumäthylat-Lösung (JOHNSON, AMBLER, *Am. Soc.* **33**, 981). — Nadeln (aus Eisessig oder Wasser). Färbt sich von 250° an dunkel und zersetzt sich bei 260—265°. Unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Löst sich in kalter Alkalilauge. — Liefert bei der Einw. von Chloressigsäure in Wasser 2-Carboxymethylmercapto-4-amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (S. 599). — Hydrochlorid. Prismen. F: 209—211° (Zers.). Wird durch Wasser hydrolysiert.

3. ***[4.5-Dioxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäure*** $C_5H_4O_4N_2 = \begin{matrix} OC\text{———}C\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$.

[5-Oxo-4-p-tolylhydrazono-pyrazolinyl-(3)]-essigsäure bezw. **[4-p-Toluolazo-5-oxy-pyrazolyl-(3)]-essigsäure** (**4-p-Toluolazo-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)**) $C_{12}H_{12}O_3N_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{———}C\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{———}C\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ HO\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Kochen mit 10%iger Kalilauge (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2844). — Braunrote Blättchen (aus Eisessig). F: 130—135° (Zers.). — Geht beim Erhitzen auf 137° bis 140° in 5-Oxo-4-p-tolylhydrazono-3-methyl-pyrazolin über.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_3N_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{———}C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{———}C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ HO\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 258)*. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Pyrazolon-(5 bezw. 3)-essigsäure-(3 bezw. 5)-äthylester und Natriumacetat mit p-Toluoldiazoniumchlorid-Lösung (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2844).

[1-Phenyl-5-oxo-4-(4-nitro-phenylhydrazono)-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester bezw. [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-5-oxy-pyrazolyl-(3)-essigsäureäthylester] ([4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester]) $C_{19}H_{17}O_5N_5$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen (*S. 259*). *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester und Natriumacetat in verd. Alkohol mit p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2846).

[1-Phenyl-5-oxo-4-p-tolylhydrazono-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester bezw. [4-p-Toluolazo-1-phenyl-5-oxy-pyrazolyl-(3)]-essigsäureäthylester (4-p-Toluolazo-1-phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester) $C_{20}H_{20}O_3N_4$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung unterhalb 7° (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2845). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 132—134°; zersetzt sich bei ca. 200°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Äther und Alkohol. Löst sich in verd. Alkalilaugen.

4. *[5(bezw. 3)-Oxo-pyrazolinyl-3(bezw. 5)]-glyoxylsäure, Pyrazolon-(5 bezw. 3)-oxalylsäure-(3 bezw. 5)* $C_5H_4O_4N_2$ = H_2C——$C\cdot CO\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. HC═$C\cdot CO\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

Phenylhydrazono-[5(bezw. 3)-oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäureäthylester bezw. Benzolazo-[5(bezw. 3)-oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_3N_4$, Formel I bezw. II bezw. III bezw. IV ($R = C_6H_5$), bezw. weitere desmotrope

I. H_2C——$C\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot R$ / $OC\cdot NH\cdot N$

II. HC═$C\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot R$ / $OC\cdot NH\cdot NH$

III. H_2C——$C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot R$ / $OC\cdot NH\cdot N$

IV. HC═$C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot R$ / $OC\cdot NH\cdot NH$

Formen. *B.* Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Benzolazo-acetondicarbonsäurediäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 95) in Essigsäure (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2842). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in Äther und Eisessig, schwer in Benzol, kaum in Ligroin. Löslich in verd. Alkalilauge. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

o-Tolylhydrazono-[5(bezw. 3)-oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäureäthylester bezw. o-Toluolazo-[5(bezw. 3)-oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäureäthylester $C_{14}H_{16}O_3N_4$, Formel I bezw. II bezw. III bezw. IV ($R = C_6H_4\cdot CH_3$), bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2843). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. — Die braungelbe Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid eine grünlichblaue Färbung.

p-Tolylhydrazono-[5 (bezw. 3)-oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäureäthylester bezw. p-Toluolazo-[5 (bezw. 3)-oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäureäthylester $C_{14}H_{16}O_3N_4$, Formel I bezw. II bezw. III bezw. IV ($R = C_6H_4\cdot CH_3$), bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog Phenylhydrazono-[5(bezw. 3)-oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäureäthylester (s. o.) (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2843). — Tiefgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 180° bis 181° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, Benzol und kaltem Eisessig, kaum in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Löslich in Alkalilauge.

[2.4-Dimethyl-phenylhydrazono]-[5 (bezw. 3)-oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäureäthylester bezw. [2.4-Dimethyl-benzolazo]-[5(bezw. 3)-oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäure-äthylester $C_{15}H_{18}O_3N_4$, Formel I bezw. II bezw. III bezw. IV [$R = C_6H_3(CH_3)_2$], bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog Phenylhydrazono-[5(bezw. 3)-oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäureäthylester (s. o.) (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2843). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208° (Zers.). Leicht löslich in Pyridin.

[2-Carboxy-phenylhydrazono]-[5 (bezw. 3)-oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäureäthylester bezw. **[2-Carboxy-benzolazo]-[5 (bezw. 3)-oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäureäthylester** $C_{14}H_{14}O_5N_4$, Formel I bezw. II bezw. III bezw. IV (S. 585) (R = $C_6H_4\cdot CO_2H$), bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog Phenylhydrazono-[5(bezw. 3)-oxo-pyrazolinyl-(3 bezw. 5)]-essigsäureäthylester (S. 585) (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2843). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 255°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, kaum in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser, leicht löslich in Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Phenylhydrazono-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester bezw. **Benzolazo-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester** $C_{19}H_{18}O_3N_4$ =
H_2C———$C\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. H_2C———$C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Benzolazo-acetondicarbonsäurediäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 95) und Phenylhydrazin in Eisessig (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2840). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 137—138°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, leicht in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, kaum löslich in Wasser. Löst sich in Pyridin und in verd. Kalilauge. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid eine grünlichblaue Färbung.

o-Tolylhydrazono-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester bezw. **o-Toluolazo-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester** $C_{20}H_{20}O_3N_4$ =
H_2C———$C\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw.
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
H_2C———$C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.*
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
Analog der vorangehenden Verbindung (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2841). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (Zers.). — Die braungelbe Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung.

p-Tolylhydrazono-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester bezw. **p-Toluolazo-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester** $C_{20}H_{20}O_3N_4$ =
H_2C———$C\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw.
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
H_2C———$C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.*
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
Analog Phenylhydrazono-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester (s. o.) (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2841). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (Zers.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe.

[2.4-Dimethyl-phenylhydrazono]-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester bezw. **[2.4-Dimethyl-benzolazo]-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester** $C_{21}H_{22}O_3N_4$ =
H_2C———$C\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw.
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
H_2C———$C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.*
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
Analog Phenylhydrazono-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2841). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Sehr leicht löslich in siedendem Aceton, Benzol, Chloroform und Pyridin, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

[2-Carboxy-phenylhydrazono]-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester bezw. **[2-Carboxy-benzolazo]-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-essigsäureäthylester** $C_{20}H_{18}O_5N_4$ =
H_2C———$C\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw.
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
H_2C———$C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.*
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
Aus [2-Carboxy-benzolazo]-acetondicarbonsäurediäthylester und Phenylhydrazin in Eisessig (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2842). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 218—219° (Zers.). Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser.

3. Oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_4N_2$.

1. ***[2.6-Dioxo-tetrahydropyrimidyl-(4)]-essigsäure, Uracil-essigsäure-(4)*** $C_6H_6O_4N_2 = HC{<}\substack{C(CH_2\cdot CO_2H)\cdot NH\\ CO\text{————}NH}{>}CO$.

[6-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidyl-(4)]-essigsäure bezw. **2-Amino-pyrimidon-(6)-essigsäure-(4)** (**[6-Oxy-2-amino-pyrimidyl-(4)]-essigsäure**) $C_6H_7O_3N_3 = HC{<}\substack{C(CH_2\cdot CO_2H)\cdot NH\\ CO\text{————}NH}{>}C{:}NH$ bezw. $HC{<}\substack{C(CH_2\cdot CO_2H)\cdot N\\ CO\text{————}NH}{>}C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Acetondicarbonsäurediäthylester mit Guanidincarbonat in Alkohol und Zerlegen des entstandenen Guanidinsalzes mit Salzsäure (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 1134). — Platten (aus Wasser). F: 289—290° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich leicht in Ammoniak, Natronlauge und konz. Salzsäure. — Liefert bei Behandlung mit Brom in Eisessig eine bei 210—211° unter Zersetzung schmelzende Verbindung. Bei der Einw. von konz. Salpetersäure bei 70° entsteht [5-Nitro-6-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidyl-(4)]-essigsäure. — Guanidinsalz $CH_5N_3 + C_6H_7O_3N_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 213—214°.

[5-Nitro-6-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidyl-(4)]-essigsäure (**[5-Nitro-6-oxy-2-amino-pyrimidyl-(4)]-essigsäure**) $C_6H_6O_5N_4 = O_2N\cdot C{<}\substack{C(CH_2\cdot CO_2H)\cdot NH\\ CO\text{————}NH}{>}C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf [6-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidyl-(4)]-essigsäure bei 70° (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 1135). — Amorphe, gelbe Masse. Zersetzt sich bei 309—310°. Unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln.

2. ***[2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure*** bezw. ***[2.4-Dioxy-pyrimidyl-(5)]-essigsäure*** $C_6H_6O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{CO\cdot NH\\ CH\cdot NH}{>}CO$ bezw. $HO_2C\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{C(OH){:}N\\ CH\text{——}N}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***Uracil-essigsäure-(5), Thymin-ω-carbonsäure*** (*S. 260*). *B.* Aus [5.6-Dioxy-2.4-dioxo-hexahydropyrimidyl-(5)]-essigsäureamid beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (JOHNSON, AMBLER, *Am. Soc.* **33**, 984).

[2-Oxo-4-imino-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure bezw. **4-Amino-pyrimidon-(2)-essigsäure-(5)** (**[2-Oxy-4-amino-pyrimidyl-(5)]-essigsäure** $C_6H_7O_3N_3 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{C({:}NH)\cdot NH\\ CH\text{——}NH}{>}CO$ bezw. $HO_2C\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{C(NH_2){:}N\\ CH\text{—}NH}{>}CO$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Cytosin-essigsäure-(5)**. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-5'-oxo-4'.5'-dihydro-[pyrrolo-2'.3':4.5-pyrimidin] durch Einw. von konz. Salzsäure (JOHNSON, *Am. Soc.* **33**, 764). — Krystalle (aus Wasser). Schwärzt sich bei 240—250°, schmilzt nicht unterhalb 290°. 100 g Wasser lösen bei 25° 0,337 g. — $C_6H_7O_3N_3 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus 20%iger Salzsäure). Zersetzt sich bei 135—140°. — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 217—218°.

[2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäureamid, Uracil-essigsäure-(5)-amid $C_6H_7O_3N_3 = H_2N\cdot OC\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{CO\cdot NH\\ CH\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Uracil-essigsäure-(5)-äthylester durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (JOHNSON, AMBLER, *Am. Soc.* **33**, 983). — Liefert bei kurzem Erwärmen mit 2 Mol Brom bei Gegenwart von 8 Mol Kalilauge auf 85° [5.6-Dibrom-2.4-dioxo-hexahydropyrimidyl-(5)]-essigsäureamid, bei Gegenwart von 10 Mol Kalilauge [5.6-Dioxy-2.4-dioxo-hexahydropyrimidyl-(5)]-essigsäureamid.

[4-Oxo-2-thion-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure bezw. **[4-Oxy-2-mercapto-pyrimidyl-(5)]-essigsäure** $C_6H_6O_3N_2S = HO_2C\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{CO\cdot NH\\ CH\cdot NH}{>}CS$ bezw. $HO_2C\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{C(OH){:}N\\ CH\text{——}N}{>}C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **2-Thio-uracil-essigsäure-(5)**. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit Kalilauge (JOHNSON, *Am. Soc.* **33**, 762). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: ca. 260° (Zers.).

Äthylester $C_8H_{10}O_3N_2S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C{<}\substack{CO\cdot NH\\ CH\cdot NH}{>}CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus der Natriumverbindung des Formylbernsteinsäurediäthylesters und Thioharnstoff in Wasser (JOHNSON, *Am. Soc.* **33**, 762). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 178—180°.

3. ***2.6-Dioxo-5-methyl-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), Thymin-carbonsäure-(4)*** $C_6H_6O_4N_2 = CH_3\cdot C{<}\substack{C(CO_2H)\cdot NH\\ CO\text{————}NH}{>}CO$.

6-Oxo-2-imino-5-methyl-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester bezw. 2-Amino-5-methyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4)-äthylester (6-Oxy-2-amino-5-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester) $C_8H_{11}O_3N_3$ = $CH_3\cdot C{<}{C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH \atop CO\text{———}NH}{>}C{:}NH$ bezw. $CH_3\cdot C{<}{C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N \atop CO\text{———}NH}{>}C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* In geringer Menge aus der Natriumverbindung des α-Oxal-propionsäurediäthylesters und Guanidinrhodanid in wäßr. Natronlauge (JOHNSON, ZEE, *Am.* **49**, 291). — Krystalle (aus Wasser). Besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt.

1-Benzyl-2.6-dioxo-5-methyl-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 1-Benzyl-thymin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_4N_2$ = $CH_3\cdot C{<}{C(CO_2H)\text{——}NH \atop CO\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)}{>}CO$. *B.* Aus 1-Benzyl-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4)-äthylester durch Einw. von konz. Salzsäure (JOHNSON, ZEE, *Am.* **49**, 293). — Tafeln (aus Eisessig). F: 277—279° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1-Benzyl-thymin über.

4. ***5(bezw.3)-Oxo-4-acetyl-pyrazolin-carbonsäure-(3 bezw.5), 4-Acetyl-pyrazolon-(5 bezw.3)-carbonsäure-(3 bezw.5)*** $C_6H_6O_4N_2$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot HC\text{———}C\cdot CO_2H \\ \quad OC\cdot NH\cdot N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot C\text{===}C\cdot CO_2H \\ \quad OC\cdot NH\cdot NH \end{array} \text{ bezw. desmotrope Oxy-Formen.}$$

1-Phenyl-4-acetyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{10}O_4N_2$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot HC\text{————}C\cdot CO_2H \\ \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-4-[α-amino-äthyliden]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester mit 1n-Natronlauge (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 81). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in heißem Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt eine bei 169° schmelzende Verbindung. Liefert mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure in der Kälte oder beim Erwärmen mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad eine additionelle Verbindung (s. u.); beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad entsteht N'-Acetyl-N-phenyl-hydrazin. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Verbindung mit Phenylhydrazin $C_{12}H_{10}O_4N_2 + 2C_6H_8N_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-acetyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) und Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure in der Kälte oder ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (B., R., S.). Krystalle (aus Methanol). F: 190°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol; löslich in Soda-Lösung. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

1-Phenyl-4-[α-imino-äthyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester bezw. 1-Phenyl-4-[α-amino-äthyliden]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{15}O_3N_3$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C({:}NH)\cdot HC\text{————}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} CH_3\cdot C(NH_2){:}C\text{————}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus β-Amino-α-äthoxalyl-crotonsäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 289) und Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 81). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 219° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol, Äther, Petroläther und Wasser. — Gibt beim Kochen mit 1n-Natronlauge 1-Phenyl-4-acetyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3). — Gibt in schwefelsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

5. ***[5(bezw.3)-Oxo-3(bezw.5)-methyl-pyrazolinyl-(4)]-glyoxylsäure, 3(bezw.5)-Methyl-pyrazolon-(5bezw.3)-oxalylsäure-(4)*** $C_6H_6O_4N_2$ =

$$\begin{array}{l} HO_2C\cdot CO\cdot HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ \qquad OC\cdot NH\cdot N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} HO_2C\cdot CO\cdot C\text{===}C\cdot CH_3 \\ \qquad OC\cdot NH\cdot NH \end{array} \text{ bezw. desmotrope Oxy-Formen.}$$

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_4N_2$ =

$$\begin{array}{l} HO_2C\cdot CO\cdot HC\text{————}C\cdot CH_3 \\ \qquad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Der Äthylester entsteht bei der Einw. von Oxalsäurediäthylester auf 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Benzol + Äther bei Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung; man verseift den Ester durch kurzes Kochen mit Kalilauge (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* **46**, 3398, 3401). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 236—238° (Zers.) (W., E., K.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol

(W., E., K.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen zunächst grün, dann rot und braun, bei 200° bildet sich 1-[4-Sulfo-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) (W., E., K.). Liefert beim Erhitzen mit Methanol oder Alkohol im Rohr auf 160—180 neben anderen Produkten 4.4′-Methenyl-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]

$CH_3 \cdot C$——————CH—$CH{=}C$——————$C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ (Syst. No. 4139) (W., E., K.; W., BILFINGER, *B.* **46**, 3948). Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° entsteht 1-Phenyl-3-methyl-4-phenyliminomethyl-pyrazolon-(5) (S. 331) (W., E., K.).

Phenylhydrazono-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-essigsäure $C_{18}H_{16}O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N{:}C(CO_2H) \cdot HC$——————$C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4) und Phenylhydrazin in Alkohol (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* **46**, 3402). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Kaliumdichromat grün.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4)-äthylester $C_{14}H_{14}O_4N_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot HC$——————$C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* s. S. 588 bei der Säure. — Fast farblose Nadeln (aus Äther oder Ligroin). F: 81—82° (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* **46**, 3399). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln und in Soda-Lösung. — Zersetzt sich beim Erhitzen über 230° unter Bildung von Kohlenoxyd. Ist leicht verseifbar. Liefert bei der Einw. von Phenylisocyanat [1-Phenyl-5-anilinoformyloxy-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-glyoxylsäureäthylester (S. 600). — Färbt sich mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung rot. Beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure entsteht eine tiefrote Lösung. — Ammoniumsalz. Gelb, krystallinisch. F: 120—123° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in anderen Lösungsmitteln. — Kaliumsalz. Fast farblose Krystalle. Zersetzt sich zwischen 138° und 145°. — $Cu(C_{14}H_{13}O_4N_2)_2$. Grüne Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 200° dunkel; F: 220—223°.

Phenylhydrazono-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-essigsäure-äthylester $C_{20}H_{20}O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot HC$——————$C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4)-äthylester und Phenylhydrazin in Alkohol + Äther (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* **46**, 3401). Beim Behandeln von Phenylhydrazono-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-essigsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (W., E., K.). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird auf Zusatz von Kaliumdichromat grün.

[4-Brom-phenylhydrazono]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-essigsäure-äthylester $C_{20}H_{19}O_3N_4Br$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot HC$——————$C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4)-äthylester und 4-Brom-phenylhydrazin (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* **46**, 3401). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 213—214°.

1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_4N_2$ = $HO_2C \cdot CO \cdot HC$——————$C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Der Äthylester entsteht bei der Kondensation von 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat; man verseift den Ester durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* **46**, 3404). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218° bis 219°. Unlöslich in Ligroin. — Kaliumsalz. Blättchen. — Phenylhydrazinsalz $C_{13}H_{12}O_4N_2 + C_6H_8N_2$. Nadeln. F: 201—202°. Löslich in Soda-Lösung und wäßr. Ammoniak. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rot. Geht beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in die folgende Verbindung über.

Phenylhydrazono-[1-p-tolyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-essigsäure $C_{19}H_{18}O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N{:}C(CO_2H) \cdot HC$——————$C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Umkrystallisieren des Phenylhydrazinsalzes der 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4) aus heißem Alkohol (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* **46**, 3406). — Gelbe

Blättchen. F: 217°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von etwas Kaliumdichromat grün.

1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4)-äthylester $C_{15}H_{16}O_4N_2$ =
$C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot HC$———————$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* s. S. 589 bei der Säure. Entsteht aus der Säure durch Einw. von Alkohol + Chlorwasserstoff (Wislicenus, Elvert, Kurtz, *B.* **46**, 3405). — Blaßgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 87—88°. Färbt sich mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung rot, mit thiophenhaltigem Benzol + konz. Schwefelsäure zuerst rot, dann violett. — Kaliumsalz. Gelbe Nadeln.

Phenylhydrazono-[1-p-tolyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-essigsäure-äthylester $C_{21}H_{22}O_3N_4$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot HC$———————$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht in 2 Formen bei der Einw. von Phenylhydrazin auf 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4)-äthylester in Chloroform oder Benzol (Wislicenus, Elvert, Kurtz, *B.* **46**, 3405). — Farblose Nadeln (aus Alkohol); F: 195—196° und gelbe Blättchen (aus Chloroform); F: 209—210°.

Diphenylhydrazono-[1-p-tolyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-essigsäure-äthylester $C_{27}H_{26}O_3N_4$ =
$(C_6H_5)_2N\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot HC$———————$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4)-äthylester und N.N-Diphenyl-hydrazin (Wislicenus, Elvert, Kurtz, *B.* **46**, 3406). — Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 137—138°.

6. ***Derivat der 4-Acetyl-pyrazolon-(5bezw.3)-carbonsäure-(3bezw.5) oder der 3(bezw.5)-Methyl-pyrazolon-(5bezw.3)-oxalylsäure-(4)*** $C_6H_6O_4N_2$.

1-Phenyl-4-[α-phenylhydrazono-äthyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester oder Phenylhydrazono-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-essigsäure-äthylester, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-[glyoxylsäureäthylesterphenylhydrazon]-(4) $C_{20}H_{20}O_3N_4$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot HC$————$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
oder
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot HC$————$C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. Eine von Benary, Reiter, Soenderop, *B.* **50**, 67, 80 so formulierte Verbindung ist von Benary, Schmidt, *B.* **54** [1921], 2159 als 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5)-äthylester-(4)-phenylhydrazid-(5), S. 549, erkannt worden.

7. ***β-[2.5-Dioxo-imidazolidyliden-(4)]-propionsäure, Lactam der γ-Ureido-glutaconsäure, 5-[β-Carboxy-äthyliden]-hydantoin*** $C_6H_6O_4N_2$ =
$HO_2C\cdot CH_2\cdot CH:C\cdot NH$
$OC\cdot NH$ >CO.
B. Neben β-Brom-β-[2.5-dioxo-imidazolidyl-(4)]-propionsäure beim Erwärmen von opt.-akt. Hydantoin-[β-propionsäure]-(5) mit Brom in Eisessig-Bromwasserstoff im Rohr auf 60—70° (Dakin, *Biochem. J.* **13**, 402, 407, 408). — Gelbe Prismen. F: 222—223° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Reduziert Permanganat in sodaalkalischer Lösung. Gibt bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure β-Brom-β-[2.5-dioxo-imidazolidyl-(4)]-propionsäure. Mit Diazobenzolsulfonsäure in Natronlauge entsteht eine kirschrote Färbung, mit β-Naphthol in konz. Schwefelsäure eine gelbgrüne Färbung, die beim Erwärmen violettrot wird.

8. ***β-[2.5-Dioxo-imidazolidyl-(4)]-acrylsäure, Lactam der α-Ureido-glutaconsäure, Hydantoin-[β-acrylsäure]-(5)*** $C_6H_6O_4N_2$ =
$HO_2C\cdot CH:CH\cdot HC\cdot NH$
$OC\cdot NH$ >CO.
B. Bei längerem Kochen von β-Brom-β-[2.5-dioxo-imidazolidyl-(4)]-propionsäure mit Wasser (Dakin, *Biochem. J.* **13**, 403, 409). — Gelbe Nadeln. F: 256—258° (unkorr.; Zers.). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Eisessig. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme. Liefert beim Kochen mit Barytwasser dl-β-Oxy-glutaminsäure. — Gibt mit Diazobenzolsulfonsäure in Natronlauge eine kirschrote Färbung.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4N_2$.

1. **1.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin-carbonsäure-(5), Hemimellitsäure-hydrazid-(1.2)** $C_9H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

Anilid $C_{15}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}$. *B.* Beim Erwärmen des Azids (s. u.) mit Anilin (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 95). — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Hydrazid $C_9H_8O_3N_4 = H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}$. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht beim Erwärmen von Hemimellitsäure-trimethylester mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 92). — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Fällungsreaktionen: C. — Hydrazinsalz. Gelbrot, krystallinisch. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_9H_8O_3N_4 + HCl$. Mikroskopische Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in verd. Salzsäure. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert.

Benzalhydrazid $C_{16}H_{12}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}$. *B.* Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 94). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Azid $C_9H_5O_3N_5 = N_3\cdot CO\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot NH}_{OC\cdot NH}$. *B.* Aus dem Hydrazid beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 95). — Pulver. Unlöslich in Äther. — Verpufft beim Erhitzen. Wird durch Alkalilauge sofort verseift.

2. **2′.5′-Dioxo-4.6-dimethyl-2′.5′-dihydro-[pyrrolo-3′.4′:2.3-pyridin]-carbonsäure-(5), 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-imid** $C_{10}H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) auf 160—170° (KIRPAL, REIMANN, *M.* **38**, 263). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°. — Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol 0,1 n-Alkalilauge ein Gemisch von annähernd gleichen Teilen 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-amid-(2) und (nicht näher beschriebenem) 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-amid-(3).

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4N_2$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_8O_4N_2$.

1. *4-Benzoyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5)* $C_{11}H_8O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$—$C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C$=$C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. desmotrope Formen.

Benzoylhydrazid $C_{18}H_{14}O_4N_4 = N_2C_3H_2O(CO\cdot C_6H_5)(CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Neben Pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5)-benzoylhydrazid beim Behandeln von Pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5)-hydrazid mit Benzoylchlorid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CURTIUS, GOCKEL, *J. pr.* [2] **83**, 297). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin. Unlöslich in Alkalilaugen.

2. *[5 (bezw. 3)-Oxo-3 (bezw. 5)-phenyl-pyrazolinyl-(4)]-glyoxylsäure, 3 (bezw. 5)-Phenyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-oxalylsäure-(4)* $C_{11}H_8O_4N_2$ = $HO_2C\cdot CO\cdot HC$—$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. $HO_2C\cdot CO\cdot C$=$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot NH\cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4)-äthylester $C_{19}H_{16}O_4N_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot HC$———$C \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von 1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5) mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* **46**, 3403). — Nadeln (aus Ligroin). F: 108—109°. Löslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Soda-Lösung. — Läßt sich selbst durch Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verseifen. — Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rot. Beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure entsteht eine rote, bald violett werdende Lösung. — $Cu(C_{19}H_{15}O_4N_2)_2$. Grünes Krystallpulver (aus Benzol). F: ca. 245—246° (Zers.).

Phenylhydrazono-[5-oxo-1.3-diphenyl-pyrazolinyl-(4)]-essigsäure-äthylester $C_{25}H_{22}O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot HC$———$C \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. Existiert in 2 Formen.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4)-äthylester und Phenylhydrazin in Benzol (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* **46**, 3404). Beim Umkrystallisieren der höherschmelzenden Form aus siedendem Alkohol (W., E., K.). — Hellgelbe Nadeln. F: 204—205°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot und wird auf Zusatz von etwas Kaliumdichromat grün. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4)-äthylester und Phenylhydrazin in Chloroform oder Methanol (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* **46**, 3404). — Farblose Nadeln. F: 208—209°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot und wird auf Zusatz von etwas Kaliumdichromat grün. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

2. 3(bezw. 5)-Methyl-4-[2-carboxy-benzoyl]-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_{12}H_{10}O_4N_2$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot HC$———$C \cdot CH_3$ / $OC \cdot NH \cdot N$ bezw. $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C$===$C \cdot CH_3$ / $OC \cdot NH \cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-Phenyl-3-methyl-4-[2-carboxy-benzoyl]-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{14}O_4N_2$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot HC$———$C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-4-phthalidyliden-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 4567) mit 10%iger Alkalilauge (SCHULTZ, ROHDE, *J. pr.* [2] **87**, 136). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). Schmilzt je nach Art des Erhitzens zwischen 145° und ca. 160° (SCH., R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol, sehr schwer in Ligroin und Wasser (SCH., R.). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 1-Phenyl-4-phthalidyliden-3-methyl-pyrazolon-(5) zurück (SCH., R.). Gibt beim Verschmelzen mit 1 Mol 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) 3.3-Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-phthalid (Syst. No. 4698) (SCH., R.; vgl. CHATTERJEE, DAS, *Am. Soc.* **41**, 709).

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4N_2$.

[5-Methyl-4-carboxy-pyrrol-(2)]-[indol-(2)]-indigo $C_{14}H_{10}O_4N_2$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{NH}{>}C{:}C{<}^{CO \cdot C \cdot CO_2H}_{NH \cdot C \cdot CH_3}$.

[5-Methyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(2)]-[indol-(2)]-indigo $C_{16}H_{14}O_4N_2$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{NH}{>}C{:}C{<}^{CO \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}_{NH \cdot C \cdot CH_3}$. *B.* Aus 4-Oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und Isatin in konz. Schwefelsäure (BENARY, SILBERMANN, *B.* **46**, 1369). — Dunkelrotes Pulver. Verkohlt bei 220—225°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Kaliumsalz. Dunkelrot.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4N_2$.

3'-Oxo-2-[2-carboxy-benzoyl]-[indeno-1'.2':4.5-imidazol], 2-[2-Carboxy-benzoyl]-4.5(CO)-benzoylen-imidazol $C_{18}H_{10}O_4N_2$, Formel I bezw. II. *B.*

I. $C_6H_4<^{C—N}_{CO—C·NH}>C·CO·C_6H_4·CO_2H$ II. $C_6H_4<^{C·NH}_{CO—C—N}>C·CO·C_6H_4·CO_2H$

Bei der Einw. von verd. Ammoniak auf Triketohydrindenhydrat (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 1442, 1447). — Rote Prismen (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 245° gelb und schmilzt oberhalb 330°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig. Löslich in Ammoniak, Kalilauge und Soda-Lösung mit rotvioletter Farbe. — $Ag_2C_{18}H_8O_4N_2$. Violetter Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_4N_2$.

Oxo-carbonsäure $C_{19}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<^{N}_{CO}>$ ... $^{CO·C(CO_2H)}$ ... $C=C$ ... $>C<^{C}_{NH}>C_6H_4$

Äthylester („Indigo malonester") $C_{21}H_{14}O_4N_2 = N_2C_{18}H_9O_2(CO_2·C_2H_5)$. Zur Konstitution vgl. POSNER, PYL, *B.* **56** [1923], 32. — *B.* Beim Kochen von Indigo mit Malonester in Nitrobenzol (POSNER, D. R. P. 281998; *C.* **1915** I, 409; *Frdl.* **12**, 269). — Rotviolette Krystalle (aus Eisessig). F: 297° (Po.). Löst sich in warmer, wäßrig-alkoholischer Alkalilauge mit smaragdgrüner Farbe (Po.).

3. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5N_2$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_5H_4O_5N_2$.

1. *2.5.6-Trioxo-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4)* bezw. *5-Oxy-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), 5-Oxy-uracil-carbonsäure-(4)* $C_5H_4O_5N_2 = OC<^{CH(CO_2H)·NH}_{CO——NH}>CO$ bezw. $HO·C<^{C(CO_2H)·NH}_{CO——NH}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen.

1.3-Dimethyl-2.6-dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(4) (1.3-Dimethyl-5-amino-uracil-carbonsäure-(4)) $C_7H_9O_4N_3$ = $HN:C<^{CH(CO_2H)·N(CH_3)}_{CO——N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 265)*. *B.* Zur Bildung aus 1.3-Dimethyl-5-nitroso-uracil-carbonsäure-(4)-nitriloxyd vgl. BEYTHIEN, *A.* **389**, 227. — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser) oder wasserfreie Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen lösungsmittelfrei bei 225° (Zers.), lösungsmittelhaltig je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 215° und 224° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 1.3-Dimethyl-imidazolon-(2)-carbonsäure-(4). — Gibt mit Kupfersulfat eine grüne, mit Ferrichlorid eine blaue Färbung (B., *A.* **389**, 217, 228).

2. *[2.5-Dioxo-imidazolidyl-(4)]-glyoxylsäure, Hydantoin-oxalylsäure-(5)* $C_5H_4O_5N_2 = \begin{array}{l}HO_2C·CO·HC·NH\\ \quad\quad\quad\quad OC·NH\end{array}>CO$.

[1-Phenyl-5-oxo-2-thion-imidazolidyl-(4)]-glyoxylsäure, 3-Phenyl-2-thio-hydantoin-oxalylsäure-(5) $C_{11}H_8O_4N_2S = \begin{array}{l}HO_2C·CO·HC——NH\\ \quad\quad\quad\quad OC·N(C_6H_5)\end{array}>CS$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3-Phenyl-2-thio-hydantoin, Oxalsäurediäthylester und Natriumäthylat-Lösung durch 3-tägiges Aufbewahren bei Zimmertemperatur (JOHNSON, BRAUTLECHT, *Am. Soc.* **33**, 1537). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 240° (Zers.).

3. *2-Oxo-Δ⁴-imidazolin-dicarbonsäure-(4.5), Δ⁴-Imidazolon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)* $C_5H_4O_5N_2 = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot NH \\ HO_2C\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH \end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Schmelze des 1.2-Dioxy-äthylen-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylesters mit 2 Mol Harnstoff bei 140° und nachfolgenden Kochen mit Natronlauge (FENTON, WILKS, *Soc.* **101**, 1580). — Farblose Nadeln (aus Salzsäure).

2-Imino-Δ⁴-imidazolin-dicarbonsäure-(4.5) bezw. 2-Amino-imidazol-dicarbonsäure-(4.5) $C_5H_5O_4N_3 = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot NH \\ HO_2C\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH \end{matrix}\!\!>C{:}NH$ bezw. $\begin{matrix} HO_2C\cdot C\!\!-\!\!-N \\ HO_2C\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH \end{matrix}\!\!>C\cdot NH_2$. *B.* Aus [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4azo2⟩-[imidazol-dicarbonsäure-(4.5)] (S. 595) beim Kochen mit $Na_2S_2O_4$ in 10%iger Natronlauge (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 259). — Hellbraune Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schäumt bei 245° (korr.) auf und schmilzt darauf. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in Natronlauge. — Reduziert schwefelsaure Permanganat-Lösung in der Kälte. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 170° unter Entwicklung von Ammoniak. Beim Kochen mit Anilin entsteht Imidazolon-(2)-imid. Liefert beim Diazotieren und anschließenden Kuppeln mit β-Naphthol in verd. Natronlauge eine rotbraune Färbung. — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in Soda-Lösung eine rotbraune Färbung.

Δ⁴-Imidazolon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester $C_9H_{12}O_5N_2 = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot NH \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH \end{matrix}\!\!>CO$ (nicht identisch mit der im *Hptw.*, *S. 266* unter dieser Formel beschriebenen Verbindung). *B.* Aus der α-Form der 1.2-Dioxy-äthylen-dicarbonsäure-(1.2) und Harnstoff beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung (FENTON, WILKS, *Soc.* **101**, 1581). — Krystalle. F: 258—259°.

2. Oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_5N_2$.

1. *[2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure, Barbitursäure-essigsäure-(5), Barbiturylessigsäure* $C_6H_6O_5N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix} CO\cdot NH \\ CO\cdot NH \end{matrix}>CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Barbitursäure-essigsäure-(5)-amids beim Behandeln mit 20%iger Salzsäure (JOHNSON, KOHMANN, *Am.* **49**, 192). — Platten (aus Wasser). Verkohlt bei 230° und zersetzt sich bei 250° unter Aufschäumen.

[2.6-Dioxo-4-imino-hexahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_6H_7O_4N_3 = HO_2C\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix} C({:}NH)\cdot NH \\ CO\!-\!-\!-\!-\!-NH \end{matrix}>CO$. *B.* Neben anderen Produkten durch Kondensation von Cyanbernsteinsäurediäthylester mit Harnstoff in Natriumäthylat-Lösung in der Siedehitze (JOHNSON, KOHMANN, *Am.* **49**, 196). — Braunes Pulver. Schmilzt nicht unterhalb 338°. Löslich in heißem Wasser.

Barbitursäure-essigsäure-(5)-amid $C_6H_7O_4N_3 = H_2N\cdot OC\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix} CO\cdot NH \\ CO\cdot NH \end{matrix}>CO$. *B.* Aus Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester und Harnstoff durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, KOHMANN, *Am.* **49**, 191). — Nadeln (aus Wasser). F: 258—261° (Zers.). — $NaC_6H_6O_4N_3 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol.

[4.6-Dioxo-2-thion-hexahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure, 2-Thio-barbitursäure-essigsäure-(5) $C_6H_6O_4N_2S = HO_2C\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix} CO\cdot NH \\ CO\cdot NH \end{matrix}>CS$. *B.* Beim Eindampfen des Amids (s. u.) mit Salzsäure (JOHNSON, KOHMANN, *Am.* **49**, 195). — Nadeln mit 2 H_2O. Zersetzt sich unter Aufschäumen oberhalb 230°.

2-Thio-barbitursäure-essigsäure-(5)-amid $C_6H_7O_3N_3S = H_2N\cdot OC\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix} CO\cdot NH \\ CO\cdot NH \end{matrix}>CS$. *B.* Aus Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester und Thioharnstoff durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, KOHMANN, *Am.* **49**, 193). — Nadeln mit 1H_2O (aus Wasser). Verkohlt bei 252° und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 272°. — $NaC_6H_6O_3N_3S$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

2. *5 (bezw. 3)-Oxo-pyrazolin-carbonsäure-(3 bezw. 5)-essigsäure-(4), Pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5)-essigsäure-(4)* $C_6H_6O_5N_2 = \begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\!-\!-\!-\!-C\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot C\!=\!=\!=\!=C\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot NH \end{matrix}$.

1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_5N_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot HC$——$C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ (*S. 267*). *B.* Aus Oxalbernsteinsäure-triäthylester-phenylhydrazon beim Behandeln mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (Wislicenus, Waldmüller, *B.* **44**, 1568). — Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid das Anhydrid der 1-Phenyl-5-acetoxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4) $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C$═$C\cdot CH_2\cdot CO$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 4578).

Diäthylester $C_{16}H_{18}O_5N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC$——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ (*S. 267*). *B.* Aus Oxalbernsteinsäure-triäthylester-phenylhydrazon beim Erhitzen auf 150° sowie beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung (Wislicenus, Waldmüller, *B.* **44**, 1568). — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid 1-Phenyl-5-acetoxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4)-diäthylester.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5N_2$.

2-Oxo-imidazolenin-dicarbonsäure-(4.5) $C_5H_2O_5N_2$ = $HO_2C\cdot C:N$ / $HO_2C\cdot C:N$ >CO.

2-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-imidazolenin-dicarbonsäure-(4.5) bezw. [Benzolsulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[imidazol-dicarbonsäure-(4.5)] $C_{11}H_8O_7N_4S$ = $HO_2C\cdot C:N$ / $HO_2C\cdot C:N$ >$C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ bezw. $HO_2C\cdot C$—N / $HO_2C\cdot C\cdot NH$ >$C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Imidazol-dicarbonsäure(4.5) in kalter 10%iger Natronlauge (Fargher, Pyman, *Soc.* **115**, 258). — Rote Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser im Vakuum bei 130°. Leicht löslich in heißem Wasser; löslich in verd. Alkalilaugen. — Gibt in 10%iger Natronlauge beim Kochen mit $Na_2S_2O_4$ 2-Amino-imidazol-dicarbonsäure-(4.5) (S. 594). — $Na_2C_{11}H_6O_7N_4S$. Gelbe Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5N_2$.

3-Oxo-2.3.4.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(5)-essigsäure-(4), 4.7-Dihydro-indazolon-carbonsäure-(5)-essigsäure-(4) bezw. 3-Oxo-3.4.7.9-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(5)-essigsäure-(4) $C_{10}H_{10}O_5N_2$, Formel I bezw. II bezw. weitere desmotrope Formen.

I. $HO_2C\cdot C$<CH($CH_2\cdot CO_2H$)>C—CO>NH; HC<CH_2>C—NH

II. $HO_2C\cdot C$<CH($CH_2\cdot CO_2H$)>CH—CO>NH; HC<CH_2>C══N

Dihydrazid $C_{10}H_{14}O_3N_6$ = $N_2C_7H_6O(CO\cdot NH\cdot NH_2)(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2)$. *B.* Aus Cyclohexen-(3)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2)-triäthylester beim Erwärmen mit alkoh. Hydrazinhydrat-Lösung (Curtis, Kenner, *Soc.* **105**, 289). — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_{10}H_{14}O_3N_6$. F: 205—206°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform; leicht löslich in Alkalilaugen und verd. Säuren. — $CuC_{10}H_{12}O_3N_6$.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5N_2$.

3-Oxo-5.5'-dimethyl-dipyrrolinyliden-(2.3')-dicarbonsäure-(4.4') $C_{12}H_{12}O_5N_2$ = $RO_2C\cdot C$—CO / $CH_3\cdot C\cdot NH$ >C:C< $C(CO_2R):C\cdot CH_3$ / CH_2——NH (R = H).

3-Oxo-5.5'-dimethyl-dipyrrolinyliden-(2.3')-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester $C_{16}H_{20}O_5N_2$, s. obenstehende Formel ($R = C_2H_5$) ist desmotrop mit 3-Oxy-5.5'-dimethyl-[dipyrryl-(2.3')]-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester, S. 564.

3.3-Dioxy-5.5′-dimethyl-dipyrrolinyliden-(2.3′)-dicarbonsäure-(4.4′)-diäthylester $C_{16}H_{22}O_6N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot C(OH)_2 \cdot CH_3\cdot C$—$NH$ >C:C< $C(CO_2\cdot C_2H_5):C\cdot CH_3$, CH_2—NH. Eine Verbindung der vielleicht diese Formel zukommt, s. bei 3-Oxy-5.5′-dimethyl-[dipyrryl-(2.3′)]-dicarbonsäure-(4.4′)-diäthylester, S. 564.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5N_2$.

4-Phenyl-5-acetyl-Δ^2-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{13}H_{12}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot HC$—$C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ / $HO_2C\cdot C:N\cdot NH$.

4-Phenyl-5-acetyl-Δ^2-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{17}H_{20}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot HC$—$C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:N\cdot NH$ *(S. 269)*. *B.* {Durch Erwärmen von α-Benzal-acetessigsäureäthylester mit Diazoessigester ..... *B.* **35**, 782)}; hierbei erhielten KOHLER, STEELE (*Am. Soc.* **41**, 1108) anscheinend eine stereoisomere Form: Nadeln (aus Alkohol); F: 105—106°; schwer löslich in Alkohol; liefert beim Erhitzen auf 270—290° ebenfalls 6-Methyl-4-phenyl-pyron-(2)-carbonsäure-(5)-äthylester.

4. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6N_2$.

3.6-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(2.5), Lactam der Asparagylasparaginsäure $C_8H_{10}O_6N_2$ = $HN<\begin{matrix}CO\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\\ CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\end{matrix}>NH$.

Asparagylasparaginsäure $C_8H_{12}O_7N_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 270)* s. Ergw. Bd. III/IV, S. 535.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6N_2$.

3.3′-Dioxo-5.5′-dimethyl-dipyrrolinyliden-(2.2′)-dicarbonsäure-(4.4′), Bis-[5-methyl-4-carboxy-pyrrol-(2)]-indigo $C_{12}H_{10}O_6N_2$ = $HO_2C\cdot C$——CO OC——$C\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C$=$C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$.

Bis-[5-methyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(2)]-indigo $C_{16}H_{18}O_6N_2$ = $\left[\begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}CO\\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C=\end{matrix}\right]_2$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Ferrichlorid-Lösung in der Kälte (BENARY, SILBERMANN, *B.* **46**, 1368). — Ziegelrote Nadeln. Verkohlt zwischen 220° und 225°. Nimmt an der Luft 2 Mol Wasser auf. Kaum löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Salzsäure mit dunkelgrüner Farbe, die allmählich in Blau übergeht. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln. Beim Verreiben mit Schwefelammonium und Alkohol entsteht ein graues Pulver, das an der Luft das Ausgangsmaterial regeneriert. Gibt mit alkoh. Kalilauge ein dunkelrotes Kaliumsalz.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6N_2$.

1. Cyclisches Dilactam der 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3), „Tetramethylpyrokolldicarbonsäure“ $C_{16}H_{14}O_6N_2$, s. obenstehende Formel.

$CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(CO_2H):C\text{—}CO\text{—}N\text{—}C(CH_3)\\ C(CH_3)\text{—}N\text{—}CO\text{—}C:C(CO_2H)\end{matrix}>C\cdot CH_3$

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_6N_2 = N_2C_{10}O_2(CH_3)_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid (PILOTY, WILKE, *B.* **45**, 2588). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

2. Cyclisches Dilactam der 5-Methyl-4-äthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3), „Dimethyldiäthylpyrokolldicarbonsäure" $C_{18}H_{18}O_6N_2$, s. obenstehende Formel.

$$C_2H_5\cdot C\begin{matrix}\diagup C(CO_2H):C \diagup CO \diagdown N - C(CH_3)\diagdown \\ \diagdown C(CH_3) - N \diagdown CO \diagup C:C(CO_2H)\diagup\end{matrix}C\cdot C_2H_5$$

Diäthylester $C_{22}H_{26}O_6N_2 = N_2C_{10}O_2(CH_3)_2(C_2H_5)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 5-Methyl-4-äthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) bei längerem Kochen mit Acetanhydrid (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 35). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_6N_2$.

3.6-Dibenzyl-piperazin-dibrenztraubensäure-(2.5) $C_{24}H_{26}O_6N_2 = HN<\begin{matrix}CH(CH_2\cdot CO\cdot CO_2H)\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\\ CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CO_2H)\end{matrix}>NH$.

1.4-Dioxy-3.6-dibenzyl-piperazin-dibrenztraubensäure-(2.5)-dioxim $C_{24}H_{28}O_8N_4 = HO\cdot N<\begin{matrix}CH[CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H]\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\\ CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH[CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H]\end{matrix}>N\cdot OH$. Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, s. bei Cinnamalbrenztraubensäure-äthylester, Ergw. Bd. X, S. 349.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_6N_2$.

3.3'-Dioxo-diindolinyl-(2.2')-dicarbonsäure-(2.2'), 2.2'-Dihydro-indigo-dicarbonsäure-(2.2') $C_{18}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}>C(CO_2H)\cdot(HO_2C)C<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}>C_6H_4$.

Dinitril, 2.2'-Dicyan-2.2'-dihydro-indigo, „Dehydroindigodihydrocyanid" $C_{18}H_{10}O_2N_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}>C(CN)\cdot(NC)C<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Beim Schütteln von in Pyridin suspendiertem Dehydroindigo (S. 389) mit Blausäure unter Kühlung (KALB, *B.* **45**, 2143, 2147). — Leicht zersetzliche, blaßgrüne Platten mit 1 Mol Pyridin, die nach Blausäure und Pyridin riechen. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, Pyridin und Aceton, ziemlich leicht in Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit sodaalkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung Indigweiß. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen in Alkohol oder Toluol sowie beim Erwärmen in Pyridin entsteht Dehydroindigo. Kalte verdünnte Natronlauge löst zu einer grünen Flüssigkeit, aus der sich Indigo abscheidet. Durch Einw. von alkoh. Salzsäure entsteht ein ziegelroter Farbstoff, der ein blaues Alkalisalz und ein hellrotes Reduktionsprodukt bildet. — Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure wird allmählich rotbraun.

5. Oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_4O_8N_2$.

1. ***2'.5'.2''.5''-Tetraoxo-2'.5'.2''.5''-tetrahydro-[dipyrrolo-3'.4':1.2;3''.4'':4.5-benzol]-dicarbonsäure-(3.6), Mellitsäure-1.2;4.5-diimid, Euchronsäure a*** $C_{12}H_4O_8N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 274*). *B.* Man kocht eine kaltgesättigte Lösung von Euchronsäure c in 2n-Salzsäure 20 Min. im offenen Gefäß (MUMM, *A.* **411**, 268, 272). — Tafeln mit $2H_2O$. Verliert das Krystallwasser im Vakuum bei 180°.

$$HN<\begin{matrix}CO-\\ CO-\end{matrix}C_6(CO_2H)_2\begin{matrix}-CO\\ -CO\end{matrix}>NH$$

1'.1''-Dimethyl-2'.5'.2''.5''-tetraoxo-2'.5'.2''.5''-tetrahydro-[dipyrrolo-3'.4':1.2;3''.4'':4.5-benzol]-dicarbonsäure-(3.6), 1.2;4.5-Bis-methylimid der Mellitsäure (Dimethyleuchronsäure) $C_{14}H_8O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Mellitsäure-tris-methylimid (Syst. No.

$$CH_3\cdot N<\begin{matrix}CO-\\ CO-\end{matrix}C_6(CO_2H)_2\begin{matrix}-CO\\ -CO\end{matrix}>N\cdot CH_3$$

3889) beim Erhitzen des Methylaminsalzes der Mellitsäure im Vakuum auf 200° unter Durchleiten von Luft (MUMM, *A.* **411**, 247, 252). — Krystallisiert aus Wasser oder Alkohol in Tafeln mit 2 Mol Krystallwasser(?), das im Vakuum bei 180° entweicht. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther. — Taucht man Zink in eine wäßr. Lösung von Dimethyleuchronsäure, so überzieht es sich mit einer violetten Schicht eines Reduktionsprodukts, das in Natronlauge mit rotvioletter Farbe löslich ist.

Euchronsäure b $C_{24}H_9O_{15}N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MUMM, *A.* **411**, 267, 271. — *B.* Man erhitzt das Ammoniumsalz der Mellitsäure im Vakuum und zieht das entstandene Reaktionsprodukt mit Wasser aus; in den ersten Auszügen befindet sich Euchronsäure b, in den folgenden hauptsächlich Euchronsäure c (MU., *A.* **411**, 263, 266; H. MEYER, STEINER, *M.* **35**, 491). — Tafeln mit 4 H_2O (aus verd. Salzsäure). Verliert das Krystallwasser im Vakuum bei 180° (MU.). Verhält sich beim Titrieren mit kalter Barytlauge wie eine 4-basische Säure; in der Wärme tritt Verseifung ein (MEY., ST.). — Bei starkem Erhitzen entsteht Pyromellitsäurediimid (MEY., ST., *M.* **35**, 496; vgl. jedoch MEY., ST., *M.* **35**, 400). Nimmt bei der Einw. von Diazomethan in äther. Lösung 7 Methylgruppen auf (MEY., ST.).

$$HN\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!C_6(CO_2H)_2\!<\!{}^{C(OH)}_{CO}\!>\!NH\!-\!N\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!C_6(CO_2H)_2\!<\!{}^{C:NH}_{CO}\!>\!NH\ (?)$$

Euchronsäure c $C_{48}H_{17}O_{31}N_9$, s. untenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MUMM, *A.* **411**, 263, 272. — *B.* s. o. bei Euchronsäure b. — Krystalle mit 8 H_2O (aus verd. Salzsäure

$$HN\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!C_6(CO_2H)_2\!<\!{}^{C(OH)}_{CO}\!>\!NH\!-\!N\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!C_6(CO_2H)_2\!<\!{}^{C(OH)}_{CO}\!>\!NH\!-\!N\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!C_6(CO_2H)_2\!<\!{}^{C(OH)}_{CO}\!>\!NH\!-\!N\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!C_6(CO_2H)_2\!<\!{}^{C:NH}_{CO}\!>\!NH\ (?)$$

oder Methanol), bisweilen auch Krystalle mit $6H_2O + 2CH_3 \cdot OH$ (aus Methanol). Verliert im Vakuum bei 180° das Lösungsmittel (MUMM, *A.* **411**, 263). —Verhält sich beim Titrieren mit kalter Natronlauge wie eine 8-basische Säure; bei längerem Aufbewahren mit kalter Natronlauge werden 15 Mol Lauge verbraucht. — Liefert bei kurzem Kochen in 2n-Salzsäure oder bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure Euchronsäure a.

2. ***2'.5'.2''.5''-Tetraoxo-2'.5'.2''.5''-tetrahydro-[dipyrrolo-3'.4':1.2;3''.4'':3.4-benzol]-dicarbonsäure-(5.6), Mellitsäure-1.2;3.4-diimid*** $C_{12}H_4O_8N_2$, s. nebenstehende Formel.

$$HN\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!C_6(CO_2H)_2\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!NH$$

Monoamid, Paramidsäure $C_{12}H_5O_7N_3 = HN\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!C_6(CO_2H)(CO \cdot NH_2)\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!NH$ (*S. 275*). Konnte nach dem Verfahren von SCHWARZ, *A.* **66**, 53 durch MUMM, *A.* **411**, 260 nur einmal wieder erhalten werden.

Dimolekulare Paramidsäure $C_{24}H_8O_{13}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Paramid (Syst. No. 3889) beim Behandeln mit Natronlauge oder Ammoniak bei 0° und sofortigem Ansäuern (MUMM, *A.* **411**, 260).

$$HN\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!C_6(CO \cdot NH_2)\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!NH \quad -CO \cdot NH \cdot CO- \quad HO_2C \cdot C_6\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!NH\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!NH\ (?)$$

G. Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4N_2$.

5 (bezw. 3)-Oxo-3 (bezw 5)-oxymethyl-pyrazolin-carbonsäure-(4), 3 (bezw. 5) Oxymethyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(4) $C_5H_6O_4N_2$ = $HO_2C \cdot HC$——$C \cdot CH_2 \cdot OH$ / $OC \cdot NH \cdot N$ bezw. $HO_2C \cdot C$═══$C \cdot CH_2 \cdot OH$ / $OC \cdot NH \cdot NH$ bezw. desmotrope Oxy-Formen.

1-[4-Nitro-phenyl]-3-äthoxymethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{15}H_{17}O_6N_3 = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC \text{———} C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von 4-Nitro-phenylhydrazin mit Äthoxyacetyl-malonsäurediäthylester (Höchster Farbw., D. R. P. 217558; *C.* **1910** I, 588; *Frdl.* **9**, 960). — Hellgelbe Krystalle. F: 135—137°. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure 1-[4-Nitro-phenyl]-3-oxymethyl-pyrazolon-(5).

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4N_2$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_5H_4O_4N_2$.

1. *2-Oxy-6-oxo-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4), 2-Oxy-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) (Uracil-carbonsäure-(4))* $C_5H_4O_4N_2 = HC{<}\begin{matrix} C(CO_2H)\cdot N \\ CO\text{——}NH \end{matrix}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4), S. 583.

2. *2-Oxy-4-oxo-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5) (Uracil-carbonsäure-(5))* $C_5H_4O_4N_2 = HO_2C\cdot C{<}\begin{matrix} CO\cdot NH \\ CH\text{—}N \end{matrix}{>}C\cdot OH$.

2-Carboxymethylmercapto-4-imino-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester bezw. 2-Carboxymethylmercapto-4-amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester $C_9H_{11}O_4N_3S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{<}\begin{matrix} C(:NH)\cdot NH \\ CH\text{———}N \end{matrix}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{<}\begin{matrix} C(NH_2):N \\ CH\text{——}N \end{matrix}{>}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-thiopyrimidon-(2)-carbonsäure-(5)-äthylester beim Behandeln mit Chloressigsäure in Wasser (JOHNSON, AMBLER, *Am. Soc.* **33**, 983). — Pulver. Zersetzt sich bei 174—177°. Schwer löslich in heißem Wasser.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_4N_2$.

1. *[2-Oxy-4-oxo-dihydropyrimidyl-(5)]-essigsäure, 2-Oxy-pyrimidon-(4)-essigsäure-(5) (Uracil-essigsäure-(5), Thymin-ω-carbonsäure)* $C_6H_6O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{matrix} CO\cdot NH \\ CH\text{—}N \end{matrix}{>}C\cdot OH$ ist desmotrop mit [2.4-Dioxo-tetrahydro-pyrimidyl-(5)]-essigsäure, S. 587.

2-Äthylmercapto-pyrimidon-(4)-essigsäure-(5)-äthylester bezw. [4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(5)]-essigsäureäthylester $C_{10}H_{14}O_3N_2S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{matrix} CO\cdot NH \\ CH\text{—}N \end{matrix}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{matrix} C(OH):N \\ CH\text{——}N \end{matrix}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$ *(S. 277)*. *B.* Zur Bildung aus Formylbernsteinsäure-äthylester und S-Äthyl-isothioharnstoff vgl. JOHNSON, *Am. Soc.* **33**, 761. — Liefert beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid bei Zimmertemperatur [4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(5)]-essigsäureäthylester (J.); beim Kochen mit Phosphoroxychlorid erhält man [4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(5)]-essigsäure (J., SPEH, *Am.* **38**, 609).

2. *2-Oxy-6-oxo-5-methyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4), 2-Oxy-5-methyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4) (Thymin-carbonsäure-(4))* $C_6H_6O_4N_2 = CH_3\cdot C{<}\begin{matrix} C(CO_2H)\cdot N \\ CO\text{——}NH \end{matrix}{>}C\cdot OH$.

1-Benzyl-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{17}H_{20}O_3N_2S = CH_3\cdot C{<}\begin{matrix} C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N \\ CO\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5) \end{matrix}{>}C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthylmercapto-5-methyl-pyrimidon-(6)-carbonsäure-(4)-äthylester beim Behandeln mit Benzylchlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (JOHNSON, ZEE, *Am.* **49**, 292). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69—71°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Salzsäure 1-Benzyl-2.6-dioxo-5-methyl-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4) (S. 588).

3. *[5 (bezw. 3) - Oxy - 3 (bezw. 5) - methyl - pyrazolyl - (4)] - glyoxylsäure*

$C_6H_6O_4N_2 = \begin{matrix} HO_2C\cdot CO\cdot C & \!\!-\!\!-\!\! & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ HO\cdot C\cdot NH & \!\!\cdot\!\! & N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO_2C\cdot CO\cdot C & \!\!=\!\! & C\cdot CH_3 \\ | & & | \\ HO\cdot C{:}N & \!\!\cdot\!\! & NH \end{matrix}$.

[1-Phenyl-5-anilinoformyloxy-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-glyoxylsäureäthylester $C_{21}H_{19}O_5N_3 = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot C & \!\!-\!\!-\!\! & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5) & \!\!\cdot\!\! & N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-oxalylsäure-(4)-äthylester (S. 589) bei Einw. von Phenylisocyanat (WISLICENUS, ELVERT, KURTZ, *B.* **46**, 3400). — Nadeln (aus Äther). F: 97°. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts. — Wird bei längerem Aufbewahren gelb und erhöht dabei seinen Schmelzpunkt.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4N_2$.

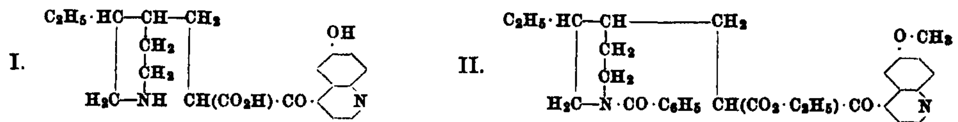
1. **2-Oxy-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinoxalin-carbonsäure-(8)** $C_{13}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Naphthalinring mit HO_2C, anelliert an Ring ·NH·CO·CH·OH·NH·)

Bis-[1-methyl-3-oxo-8-carboxy-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinoxalyl-(2)]-äther $C_{28}H_{22}O_7N_4$ =

$HO_2C\cdot C_{10}H_5\langle\begin{matrix} NH\text{—}CO & OC\text{—}NH \\ N(CH_3)\cdot CH\cdot O\cdot HC\cdot N(CH_3) \end{matrix}\rangle C_{10}H_5\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(2) beim Zufügen von Soda, Formaldehyd und Methylamin-hydrochlorid (LANGE, D. R. P. 229127; *C.* **1911** I, 179; *Frdl.* **10**, 1320). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Benzol.

2. **γ-Oxo-α-[3-äthyl-piperidyl-(4)]-γ-[6-oxy-chinolyl-(4)]-propan-β-carbonsäure, β-[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-α-[6-oxy-chinolin-carboyl-(4)]-propionsäure** $C_{20}H_{24}O_4N_2$, Formel I.



γ-Oxo-α-[1-benzoyl-3-äthyl-piperidyl-(4)]-γ-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-propan-β-carbonsäureäthylester, β-[1-Benzoyl-3-äthyl-piperidyl-(4)]-α-[6-methoxy-chinolin-carboyl-(4)]-propionsäureäthylester $C_{30}H_{34}O_5N_2$ Formel II. *B.* Bei der Kondensation von N-Benzoyl-homocincholoipon-äthylester (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 488) mit Chininsäure-äthylester (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 555) in Benzol bei Gegenwart von Natriumäthylat bei etwa 80° (RABE, KINDLER, *B.* **52**, 1843). — Dickes, rötliches Öl. — Liefert beim Kochen mit 17%iger Salzsäure Hydrochinotoxin (S. 476).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5N_2$.

1. **4-Oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4), 5-Oxy-hydantoin-carbonsäure-(5), Alloxansäure** $C_4H_4O_5N_2 = \begin{matrix}(HO_2C)(HO)C\cdot NH \\ OC\cdot NH\end{matrix}\rangle CO$ (*Hptw. Bd. III, S. 772*). Zur Konstitution vgl. BILTZ, HEYN, BERGIUS, *A.* **413**, 69. — *B.* Zur Bildung aus Alloxan durch Einw. von Kalilauge vgl. BEHREND, ZIEGER, *A.* **410**, 353. Alloxansaurer Harnstoff (S. 601) entsteht aus Alloxantetrahydrat beim Erhitzen mit Harnstoff und verd. Salzsäure bis zum Sieden (BEH., Z., *A.* **410**, 344) sowie aus Harnsäureglykol (Syst. No. 4172) beim Erwärmen mit sehr verd. Salzsäure auf höchstens 80° (BI., HEYN, *A.* **413**, 53). — Isolierung der freien Alloxansäure aus dem Kaliumsalz: BEH., Z., *A.* **410**, 355. — Prismen (aus Äther). Zersetzt sich bei 162—163° (BEH., Z., *A.* **410**, 355). Löst sich in ca. 250 Tln. siedendem

Äther (BEH., Z.). — Liefert beim Kochen mit Chromschwefelsäure Parabansäure (BI., HEYN, BER., *A*. **413**, 70). Das Bariumsalz und das Bleisalz spalten beim Behandeln mit Natriumhypobromit 2 Atome Stickstoff ab (v. CORDIER, *M*. **33**, 776, 778). Beim Eintragen einer Mischung von alloxansaurem Harnstoff und etwa 3 Mol Harnstoff in siedendes Acetanhydrid erhält man Allantoin (BEH., Z., *A*. **410**, 359; vgl. BI., HANISCH, *J. pr*. [2] **112** [1926], 140). — $Ca(C_4H_3O_5N_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln oder Prismen. Gibt beim Aufbewahren über Schwefelsäure 1 Mol Wasser ab (BEH., Z., *A*. **410**, 346). — $CaC_4H_2O_5N_2 + 5H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser (BEH., Z., *A*. **410**, 346). Gibt bei 130—140° $4^1/_2$ Mol Wasser ab. — Alloxansaurer Harnstoff $C_4H_4O_5N_2 + CH_4ON_2$. *B*. s. S. 600. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 155° (BI., HEYN), bei 155—158° (BEH., Z., *A*. **410**, 345). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (BEH., Z.; BI., HEYN), fast unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln (BI., HEYN).

4-Oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methylester, 5-Oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylester, Alloxansäure-methylester $C_5H_6O_5N_2$ = $(CH_3\cdot O_2C)(HO)C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO. *B*. Aus Alloxansäure beim Behandeln mit Thionylchlorid bei 40—50° und folgenden Kochen mit Methanol (BEHREND, ZIEGER, *A*. **410**, 356) oder beim Eindampfen mit methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (BILTZ, HEYN, BERGIUS, *A*. **413**, 71). — Nadeln (aus Aceton + Chloroform), Prismen (aus Essigester). F: 171° (korr.) (BI., H., BER.); zersetzt sich bei 175—176° (BEH., Z.). Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, löslich in Aceton, sehr schwer in siedendem Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform (BEH., Z.), löslich in Essigester (BI., H., BER.). — Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure im Rohr auf 100° 5-Methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylester (BI., H., BER.). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 150° unter Einleiten von Chlorwasserstoff erhält man Dihydantoin-spiran-(5.5′) (Syst. No. 4171) (BI., H., BER.).

4-Methoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(5)-methylester, 5-Methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylester $C_6H_8O_5N_2$ = $(CH_3\cdot O_2C)(CH_3\cdot O)C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO. *B*. Aus Alloxansäure-methylester beim Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure im Rohr auf 100° (BILTZ, HEYN, BERGIUS, *A*. **413**, 72). Aus Harnsäureglykol-dimethyläther beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (BI., H., *A*. **413**, 19; BI., MAX, *A*. **423** [1921], 304). — Prismen (aus Essigester), Nadeln (aus Wasser). F: 135—137° (korr.) (BI., H.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser und Methanol, leicht in Essigester (BI., H.). — Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (BI., H.). Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid Hydantoin (BI., H.).

4-Oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-äthylester, 5-Oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-äthylester, Alloxansäure-äthylester $C_6H_8O_5N_2$ = $(C_2H_5\cdot O_2C)(HO)C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO. *B*. Aus Alloxansäure beim Eindampfen mit alkoh. Salzsäure (BILTZ, HEYN, BERGIUS, *A*. **413**, 72). — Krystalle (aus Aceton + Chloroform). F: 115° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Essigester, schwer in Chloroform und Äther.

4-Oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 5-Oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid, Alloxansäureamid $C_4H_5O_4N_3$ = $(H_2N\cdot CO)(HO)C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO. *B*. Aus Kaffolid $HN\cdot CO$ / OC—O > $C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO (Syst. No. 4673) beim Kochen mit Wasser (BILTZ, HEYN, *A*. **413**, 58). — Tafeln (aus Wasser). F: 191° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Parabansäure. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure entsteht Hydantoin.

4-Oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-ureid, 5-Oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-ureid, Alloxansäure-ureid $C_5H_6O_5N_4$ = $(H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO)(HO)C\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO. *B*. Beim Kochen einer 10%igen wäßrigen Lösung von Harnsäureglykol und folgenden Eindampfen unter vermindertem Druck (BILTZ, HEYN, *B*. **45**, 1680). — Amorphe Masse. Zersetzt sich bei 204—206°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-Methyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methylamid, 3-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid, Isokaffursäure $C_6H_9O_4N_3$ =
$(CH_3\cdot NH\cdot CO)(HO)C$——NH
OC·N(CH_3) >CO. *B.* Aus Isoapokaffein (Syst. No. 4673) beim Eindampfen in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (Biltz, *B.* **46**, 3408). Aus 3-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α.ω-dimethyl-ureid] (s. u.) beim Kochen mit konz. Salzsäure (B., Strufe, *A.* **404**, 162). — Prismen (aus Wasser). F: 191° (korr.; Zers.) (B.; B., St.). Leicht löslich in Wasser, Eisessig und Alkohol, löslich in Essigester, Aceton und Chloroform (B.).

3-Methyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid $C_5H_7O_4N_3$ = $(H_2N\cdot CO)(HO)C\cdot N(CH_3)$
OC——NH >CO. *B.* Aus dem Methyl-kaffolid
HN·CO
OC—O >C·N(CH_3)
OC——NH >CO (Syst. No. 4673) beim Kochen mit Wasser (Biltz, Topp, *B.* **44**, 1531; B., Damm, *A.* **406**, 95). — Krystalle (aus Methyläthylketon). F: 203—205° (korr.; Zers.) (B., T.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Eisessig, Methanol, Alkohol und Aceton, löslich in Methyläthylketon, sehr schwer löslich in Essigester, fast unlöslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin (B., T.). — Liefert beim Kochen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure Methylparabansäure (B., T.). Beim Verschmelzen mit N.N'-Dimethyl-harnstoff in Gegenwart von Chlorwasserstoff erhält man 1.3.1'-Trimethyl-dihydantoin-spiran-(5.5') (B., D.).

3-Methyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methylamid, 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid, Kaffursäure $C_6H_9O_4N_3$ =
$(CH_3\cdot NH\cdot CO)(HO)C\cdot N(CH_3)$
OC——NH >CO *(S. 281).* Krystalle (aus Methanol + Essigester oder aus Eisessig). F: 219—221° (korr.; Zers.) (Biltz, *B.* **43**, 1627). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Aceton und Essigester, fast unlöslich in Benzol und Ligroin (B., *B.* **43**, 1627). — Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid im Rohr auf 100° erhält man Methylkaffursäure (S. 606) (B., *B.* **43**, 1627). Kaffursäure liefert beim Erhitzen mit N.N'-Dimethyl-harnstoff in Gegenwart von Chlorwasserstoff 1.3.1'-Trimethyl-dihydantoin-spiran-(5.5') und 1.3.1'.3'-Tetramethyl-dihydantoin-spiran-(5.5') (B., *B.* **44**, 297).

3-Methyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-äthylamid, 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-äthylamid $C_7H_{11}O_4N_3$ =
$(C_2H_5\cdot NH\cdot CO)(HO)C\cdot N(CH_3)$
OC——NH >CO. *B.* Aus dem Methyl-äthyl-kaffolid
$C_2H_5\cdot N\cdot CO$
OC—O >C·N(CH_3)
OC——NH >CO (Syst. No. 4673) beim Kochen mit Wasser (Biltz, Max, *A.* **414**, 92). — Prismen. F: 167° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Eisessig und Aceton, ziemlich schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

3-Methyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-[ω-methyl-ureid], 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[ω-methyl-ureid] $C_7H_{10}O_5N_4$ =
$(CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO)(HO)C\cdot N(CH_3)$
OC——NH >CO *(S. 282).* *B.* Zur Bildung aus 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol durch Erhitzen mit Wasser vgl. Biltz, Topp, *B.* **44**, 1529. Entsteht auch beim Erhitzen von 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (B., Heyn, *B.* **45**, 1674). — Schmilzt, rasch erhitzt, bei 203—204° (korr.; Zers.) (B., T.). Schwer löslich in Aceton, fast unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin (B., T.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Essigester-Lösung oder in die Chloroform-Suspension erhält man das Methyl-kaffolid
HN·CO
OC—O >C·N(CH_3)
OC——NH >CO (Syst. No. 4673) (B., T.).

1-Methyl-4-methoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-[α-methyl-ureid], 3-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α-methyl-ureid] $C_8H_{12}O_5N_4$ =
$[H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO](CH_3\cdot O)C$——NH
OC·N(CH_3) >CO. *B.* Beim Behandeln von 1.3-Dimethyl-5-methoxy-uramil-carbonsäure-(7)-methylester oder -äthylester (S. 438) mit alkoh. Ammoniak (Biltz, Strufe, *A.* **404**, 159). — Blättchen (aus Wasser). F: 198° (korr.). Leicht löslich in

Wasser und Eisessig, löslich in Alkohol, schwer in Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure je nach den Versuchsbedingungen 3-Methyl-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid oder 3-Methyl-hydantoin. Beim Kochen mit Barytwasser erhält man Mesoxalsäure.

3-Methyl-4-methoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid $C_6H_9O_4N_3$ = $(H_2N \cdot CO)(CH_3 \cdot O)C \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO$ (Ring: OC——NH). *B.* Aus 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid oder -carbäthoxyamid (s. u.) beim Eindampfen in wäßrig-ammoniakalischer oder in methylalkoholisch-ammoniakalischer Lösung (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 92). Aus 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid (S. 604) beim Abrauchen mit verd. Salzsäure (B., D., *A.* **406**, 94). Aus 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (B., D., *A.* **406**, 96). — Prismen (aus Alkohol). F: 225° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in Essigester und Aceton, unlöslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 1-Methyl-3-acetyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid (B., D., *A.* **406**, 94).

3-Methyl-4-methoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-carbomethoxyamid, 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid $C_8H_{11}O_6N_3$ = $(CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CO)(CH_3 \cdot O)C \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO$ (Ring: OC——NH). *B.* Aus dem Hydrochlorid des 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamids beim Kochen mit Wasser (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 80). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 177—178° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Essigester und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure 1-Methyl-hydantoin. Beim Eindampfen mit wäßrigem oder methylalkoholischem Ammoniak erhält man 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid.

3-Methyl-4-methoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-carbäthoxyamid, 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid $C_9H_{13}O_6N_3$ = $(C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CO)(CH_3 \cdot O)C \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO$ (Ring: OC——NH). *B.* Aus dem Hydrochlorid des 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamids beim Kochen mit Wasser (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 80, 84). — Krystalle. F: 170—171° (korr.).

1-Methyl-4-äthoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-[α-methyl-ureid], 3-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α-methyl-ureid] $C_8H_{14}O_5N_4$ = $[H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO](C_2H_5 \cdot O)C$——$NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO$ (Ring: $OC \cdot N(CH_3)$). *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-uramil-carbonsäure-(7)-methylester oder -äthylester (S. 439) beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 158). — Blättchen (aus Wasser). F: 218° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Eisessig, löslich in Essigester, schwer in Äther und Benzol.

1-Methyl-4-äthoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-[α.ω-dimethyl-ureid], 3-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α.ω-dimethyl-ureid] $C_{10}H_{16}O_5N_4$ = $[CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO](C_2H_5 \cdot O)C$——$NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO$ (Ring: $OC \cdot N(CH_3)$). *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester (S. 439) bei gelindem Erwärmen mit 33%iger alkoholischer Methylamin-Lösung (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 157). — Tafeln (aus Essigester). F: 150° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Eisessig und Alkohol, löslich in Aceton und Essigester, sehr schwer löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure Methylparabansäure (B., ST., *A.* **404**, 164). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und Phosphoniumjodid auf 60—70° erhält man 3-Methyl-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid; mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid bei 130° entsteht 3-Methyl-hydantoin (B., ST., *A.* **404**, 163). Bei Einw. von siedendem Barytwasser bilden sich Mesoxalsäure und Methylamin (B., ST., *A.* **404**, 161). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht Isokaffursäure (S. 602) (B., ST., *A.* **404**, 162).

1-Methyl-4-äthoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-[α-methyl-ω-äthyl-ureid], 3-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α-methyl-ω-äthyl-ureid] $C_{11}H_{18}O_5N_4$ = $[C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO](C_2H_5 \cdot O)C$——$NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO$ (Ring: $OC \cdot N(CH_3)$). *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester beim Behandeln mit 33%iger alkoh. Äthylamin-

Lösung auf dem Wasserbad (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 158). — Blättchen (aus Alkohol), Krystalle (aus Wasser). F: 137° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther.

3-Methyl-4-äthoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid $C_7H_{11}O_4N_3$ = $(H_2N\cdot CO)(C_2H_5\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / OC——NH $\rangle CO$. *B.* Aus 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid oder -carbäthoxyamid (s. u.) beim Eindampfen mit verd. Ammoniak (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 90). Aus 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (B., D., *A.* **406**, 96). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206—207° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, löslich in Essigester und Aceton.

3-Methyl-4-äthoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methylamid, 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid $C_8H_{13}O_4N_3$ = $(CH_3\cdot NH\cdot CO)(C_2H_5\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / OC——NH $\rangle CO$. *B.* Aus 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid (Kaffursäure) beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (BILTZ, *B.* **43**, 1628). — Prismen (aus Wasser). F: 220—221°. Leicht löslich in heißem Wasser, Methanol, Alkohol, Eisessig und Aceton, sehr schwer in Essigester und Chloroform, fast unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin.

3-Methyl-4-äthoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-carbomethoxyamid, 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid $C_9H_{13}O_6N_3$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO)(C_2H_5\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / OC——NH $\rangle CO$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamids (S. 605) bei Einw. von siedendem Wasser (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 84). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186—187° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. — Liefert beim Eindampfen mit wäßr. Ammoniak 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid (B., D., *A.* **406**, 91).

3-Methyl-4-äthoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-carbäthoxyamid, 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid $C_{10}H_{15}O_6N_3$ = $(C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO)(C_2H_5\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / OC——NH $\rangle CO$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamids beim Kochen mit Wasser oder aus der freien Verbindung beim Kochen mit verd. Salzsäure (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 78). — Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 170° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, sehr schwer löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit Chromschwefelsäure Methylparabansäure. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 80° erhält man 1-Methyl-hydantoin.

3-Methyl-4-methoxy-2-oxo-5-methylimino-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-amid $C_7H_{12}O_3N_4$ = $(H_2N\cdot CO)(CH_3\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $CH_3\cdot N:C$——NH $\rangle CO$. *B.* Aus den Hydrochloriden des 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamids oder -carbäthoxyamids beim Eindampfen mit methylalkoholischem Ammoniak (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 87). — Prismen (aus Alkohol oder Wasser). F: 254—255° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton und Essigester.

3-Methyl-4-methoxy-2-oxo-5-methylimino-imidazolidin-carbonsäure-(4)-carbomethoxyamid, 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid $C_9H_{14}O_5N_4$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO)(CH_3\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $CH_3\cdot N:C$——NH $\rangle CO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther (Syst. No. 4172) beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 70). Das Hydrochlorid entsteht auch neben 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-monomethyläther bei Einw. von Chlor auf ein Gemisch von 3.7-Dimethyl-harnsäure und Methanol sowie besonders leicht und in guter Ausbeute beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Theobromin, Chloroform und Methanol (B., D., *A.* **406**, 70). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 188—189° (korr.) (B., D., *A.* **406**, 76). — Liefert beim Abrauchen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid (B., D., *A.* **406**, 94). Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Wasser 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-

carbomethoxyamid (B., D., *A.* **406**, 80). — $C_9H_{14}O_5N_4$ + HCl. Krystalle (aus Methanol). F: 204—205° (korr.; Zers.) (B., D., *A.* **406**, 70). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform, sehr schwer in Essigester, Benzol und Äther.

3-Methyl-4-methoxy-2-oxo-5-methylimino-imidazolidin-carbonsäure-(4)-carbäthoxyamid, 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid $C_{10}H_{16}O_5N_4$ = $(C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO)(CH_3\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $CH_3\cdot N:C$——NH >CO. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther bei Einw. von alkoh. Salzsäure (Biltz, Damm, *A.* **406**, 72). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199° (korr.) (B., D., *A.* **406**, 77). — Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Wasser 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid (B., D., *A.* **406**, 84). — $C_{10}H_{16}O_5N_4$ + HCl. Tafeln. F: 179—180° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Chloroform, unlöslich in Äther.

3-Methyl-4-äthoxy-2-oxo-5-methylimino-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-amid $C_8H_{14}O_3N_4$ = $(H_2N\cdot CO)(C_2H_5\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $CH_3\cdot N:C$——NH >CO. *B.* Aus 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid oder -carbäthoxyamid beim Eindampfen mit alkoh. Ammoniak (Biltz, Damm, *A.* **406**, 85). — Blättchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Wasser). F: 240—241° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Essigester und Aceton.

3-Methyl-4-äthoxy-2-oxo-5-methylimino-imidazolidin-carbonsäure-(4)-carbomethoxyamid, 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid $C_{10}H_{16}O_5N_4$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO)(C_2H_5\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $CH_3\cdot N:C$——NH >CO. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther (Syst. No. 4172) mit methylalkoholischer Salzsäure (Biltz, Damm, *A.* **406**, 71). — Prismen (aus Alkohol). F: 210—211° (korr.) (B., D., *A.* **406**, 77). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in Aceton, sehr schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Essigester. — Das Hydrochlorid liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 3.7-Dimethyl-harnsäure (B., D., *A.* **406**, 72). — $C_{10}H_{16}O_5N_4$ + HCl. Prismen. F: 190—191° (korr.; Zers.) (B., D., *A.* **406**, 71). Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in Chloroform, sehr schwer in Äther, Essigester und Benzol.

3-Methyl-4-äthoxy-2-oxo-5-methylimino-imidazolidin-carbonsäure-(4)-carbäthoxyamid, 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid $C_{11}H_{18}O_5N_4$ = $(C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO)(C_2H_5\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $CH_3\cdot N:C$——NH >CO. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther (Syst. No. 4172) beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (Biltz, Damm, *A.* **406**, 66). Das Hydrochlorid entsteht auch neben 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-monoäthyläther beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Theobromin, Alkohol und Chloroform oder von 3.7-Dimethyl-harnsäure und Alkohol (B., D., *A.* **406**, 68). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 204—205° (korr.) (B., D., *A.* **406**, 73). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Eisessig, schwer in Chloroform, unlöslich in Essigester, Benzol und Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 3.7-Dimethyl-harnsäure (B., D., *A.* **406**, 67, 74). Beim Kochen des Hydrochlorids mit Wasser erhält man 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid; mit siedender konzentrierter Salzsäure entsteht 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid (B., D., *A.* **406**, 67, 74). Bei Einw. von siedendem alkoholischem Ammoniak bildet sich 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-amid (B., D., *A.* **406**, 67, 75). — $C_{11}H_{18}O_5N_4$ + HCl. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 191—192° (korr.; Zers.) (B., D., *A.* **406**, 66). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform, sehr schwer in Äther, Benzol und Essigester. Spaltet beim Umlösen aus Wasser Chlorwasserstoff ab.

1.3-Dimethyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid $C_6H_9O_4N_3$ = $(H_2N\cdot CO)(HO)C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Aus dem Dimethyl-kaffolid $HN\cdot CO$ / OC—O >$C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO (Syst. No. 4673) beim Kochen mit Wasser (Biltz, *B.* **43**, 1595). — Krystalle (aus Wasser, Essigester oder Aceton + Äther). Krystallographische Untersuchung: Kolb, *B.* **43**, 1595. F: 180—182° (unscharf; Zers.) (B., *B.* **43**, 1595). Leicht löslich in Wasser, Eisessig,

Methanol, Alkohol, Essigester und Aceton, sehr schwer in Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol (B., *B.* **43**, 1595). — Liefert bei der Destillation, beim Kochen mit Chromschwefelsäure sowie beim Einleiten von nitrosen Gasen in die wäßr. Lösung unter Kühlung Dimethylparabansäure (B., *B.* **43**, 1598). Beim Eindampfen mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd-Lösung entstehen Dimethylparabansäure und Ameisensäure (B., *B.* **43**, 1598). Beim Kochen mit Barytwasser erhält man N.N'-Dimethyl-harnstoff und Mesoxalsäure (B., *B.* **43**, 1598). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man 1.3-Dimethyl-5-acetoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-acetamid (B., *B.* **43**, 1597). Beim Zusammenschmelzen mit N.N'-Dimethyl-harnstoff bildet sich 1.3.1'.3'-Tetramethyl-dihydantoin-spiran-(5.5') (B., *B.* **44**, 296).

1.3-Dimethyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methylamid, 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid, Allokaffursäure, Methylkaffursäure $C_7H_{11}O_4N_3$ = $(CH_3\cdot NH\cdot CO)(HO)C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO (*S. 282*). *B.* Aus kaffursaurem Silber beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (BILTZ, *B.* **43**, 1627). Zur Bildung aus Allokaffein (Syst. No. 4673) beim Kochen mit Wasser vgl. B., *B.* **43**, 1609. Entsteht auch aus Allokaffein beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak oder mit Methylamin oder Äthylamin in Wasser oder Alkohol oder ohne Lösungsmittel (B., *B.* **43**, 1616, 1617). Aus 1.3-Dimethyl-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid beim Eindampfen mit Chlorwasser (B., *B.* **43**, 1614). — Krystalle (aus Essigester). F: ca. 165—166°; längere Zeit in der Mutterlauge aufbewahrte Krystalle schmelzen höher; nach dem Schmelzen und Wiedererstarren schmilzt die Verbindung scharf bei 168,5—169,5° (B., *B.* **43**, 1609). Löslich in Essigester, sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff (B., *B.* **43**, 1610). — Liefert bei der Destillation Dimethylparabansäure und Ameisensäuremethylamid (B., *B.* **43**, 1610). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid entsteht 1.3-Dimethyl-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid (B., *B.* **43**, 1613). Beim Zusammenschmelzen mit N.N'-Dimethyl-harnstoff erhält man 1.3.1'.3'-Tetramethyl-dihydantoin-spiran-(5.5') (B., *B.* **44**, 296).

1.3-Dimethyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-äthylamid, 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-äthylamid $C_8H_{13}O_4N_3$ = $(C_2H_5\cdot NH\cdot CO)(HO)C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Aus dem Dimethyl-äthyl-kaffolid $C_2H_5\cdot N\cdot CO$ / OC—O >$C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO (Syst. No. 4673) beim Kochen mit Wasser (BILTZ, MAX, *A.* **414**, 76). — Prismen (aus Aceton + Petroläther). F: 153° (korr.). — Liefert bei der Destillation sowie beim Kochen mit Chromschwefelsäure Dimethylparabansäure. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Äthylamin, Mesoxalsäure und N.N'-Dimethyl-harnstoff.

1.3-Dimethyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-ureid, 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-ureid $C_7H_{10}O_5N_4$ = $(H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO)(HO)C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Aus 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol beim Erhitzen mit Wasser oder Eisessig auf dem Wasserbad (BILTZ, *B.* **43**, 1591). Beim Behandeln von Alloxan mit N.N'-Dimethyl-harnstoff in Eisessig bei 70° und folgenden Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad (B., *B.* **43**, 1592). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 208° (korr.; Zers.) (B., *B.* **43**, 1591). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Eisessig, Methanol und Alkohol, löslich in Aceton, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (B., *B.* **43**, 1591). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Lösungsmitteln (B., *B.* **43**, 1591). Liefert beim Behandeln mit verd. Natronlauge und folgenden Ansäuern, ebenso beim Sättigen der alkoh. Lösung mit Chlorwasserstoff das Dimethyl-kaffolid $HN\cdot CO$ / OC—O >$C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO (Syst. No. 4673) (B., *B.* **43**, 1593, 1594). Bei vorsichtigem Behandeln mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung erhält man Trimethyl-kaffolid (Allokaffein) (Syst. No. 4673) (B., *B.* **43**, 1608).

1.3-Dimethyl-4-methoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1.3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid $C_7H_{11}O_4N_3$ = $(H_2N\cdot CO)(CH_3\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Aus 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid durch Behandeln mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 99). Aus 1.3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid beim Eindampfen mit wäßr. Ammoniak (B., D., *A.* **406**, 100). — Tafeln (aus Alkohol). F: 198° (korr.). Löslich in Wasser und Alkohol.

1.3-Dimethyl-4-methoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methylamid, 1.3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid $C_8H_{13}O_4N_3$ = $(CH_3\cdot NH\cdot CO)(CH_3\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Aus Allokaffursäure (S. 606) beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Methanol (Biltz, *B.* **43**, 1613). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 121—122° (unscharf).

1.3-Dimethyl-4-methoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-carbomethoxyamid, 1.3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid $C_9H_{13}O_6N_3$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO)(CH_3\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Aus 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (Biltz, Damm, *A.* **406**, 100). — Tafeln (aus Alkohol). F: 161—162° (korr.). — Liefert beim Eindampfen mit wäßr. Ammoniak 1.3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid.

1.3-Dimethyl-4-äthoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid $C_8H_{13}O_4N_3$ = $(H_2N\cdot CO)(C_2H_5\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Alkohol (Biltz, *B.* **43**, 1596). Aus 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (B., Damm, *A.* **406**, 98). Aus 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid beim Eindampfen mit wäßr. Ammoniak (B., D., *A.* **406**, 100). — Prismen (aus Aceton). F: 189—190° (korr.) (B.; B., D.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in Aceton, sehr schwer löslich in Essigester und Chloroform, unlöslich in Äther (B., D.).

1.3-Dimethyl-4-äthoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methylamid, 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid $C_9H_{15}O_4N_3$ = $(CH_3\cdot NH\cdot CO)(C_2H_5\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Beim Behandeln von Allokaffursäure (S. 606) mit Chlorwasserstoff in Alkohol (Biltz, *B.* **43**, 1612). — Prismen oder Nadeln (aus Chloroform + Äther). Monoklin (Johnsen). F: 112—113° (unscharf). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, leicht in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

1.3-Dimethyl-4-äthoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-carbäthoxyamid, 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid $C_{11}H_{17}O_6N_3$ = $(C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO)(C_2H_5\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Aus 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbäthoxyamid durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (Biltz, Damm, *A.* **406**, 99). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Aceton, löslich in Essigester und Benzol, unlöslich in Äther.

1.3-Dimethyl-4-acetoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methylamid, 1.3-Dimethyl-5-acetoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid $C_9H_{13}O_5N_3$ = $(CH_3\cdot NH\cdot CO)(CH_3\cdot CO\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Beim Kochen von Allokaffursäure (S. 606) mit Acetanhydrid (Biltz, *B.* **43**, 1611). — Prismen (aus Aceton + Benzol), Krystalle (aus Wasser oder aus Chloroform + Benzol). F: 194,5—195,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, sehr schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther.

1.3-Dimethyl-4-acetoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-acetylamid, 1.3-Dimethyl-5-acetoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-acetylamid $C_{10}H_{13}O_6N_3$ = $(CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO)(CH_3\cdot CO\cdot O)C\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid beim Kochen mit Acetanhydrid (Biltz, *B.* **43**, 1597). — Prismen (aus Alkohol). F: 172—173°. Leicht löslich in warmem Wasser, Methanol, Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und Essigester, schwer in Benzol, Ligroin und Äther.

1-Äthyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-ureid, 3-Äthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-ureid $C_7H_{10}O_5N_4$ = $(H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO)(HO)C$——$NH$ / $OC\cdot N(C_2H_5)$ >CO. *B.* Aus 9-Äthyl-harnsäureglykol (Syst. No. 4172) oder aus dem Äthyl-kaffolid

HN·CO\
OC—O/ C——NH\
OC·$N(C_2H_5)$/ CO (Syst. No. 4673) beim Kochen mit Wasser (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1397). — Wurde nur in Lösung erhalten. — Liefert beim Eindampfen mit Salzsäure Äthyl-kaffolid. Beim Kochen mit Chromschwefelsäure entsteht Äthylparabansäure.

3-Methyl-1-äthyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methylamid, 1-Methyl-3-äthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid $C_8H_{13}O_4N_3$ = $(CH_3·NH·CO)(HO)C·N(CH_3)$\
OC·$N(C_2H_5)$/ CO. *B.* Aus dem Dimethyl-äthyl-kaffolid

CH_3·N·CO\
OC—O/ C·$N(CH_3)$\
OC·$N(C_2H_5)$/ CO (Syst. No. 4673) beim Kochen mit Wasser (BILTZ, BERGIUS, *A.* **414**, 64). — Prismen (aus Aceton + Petroläther). F: 140° (korr.). Sehr leicht löslich in Methanol und Aceton, leicht in Alkohol und Essigester, löslich in Wasser und Chloroform, schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

1.3-Diäthyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid $C_8H_{13}O_4N_3$ = $(H_2N·CO)(HO)C·N(C_2H_5)$\
OC·$N(C_2H_5)$/ CO. *B.*

Aus dem Diäthyl-kaffolid HN·CO\
OC—O/ C·$N(C_2H_5)$\
OC·$N(C_2H_5)$/ CO (Syst. No. 4673) beim Kochen mit Wasser (BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1517). Aus 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[ω-(γ-oxo-α.α-dimethyl-butyl)-ureid] (?) (s. u.) bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure in siedender Lösung (B., T., *B.* **44**, 1515). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (JOHNSEN). F: 180—182° (korr.). Sehr leicht löslich in Methanol, leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig, schwer in Äther, sehr schwer in Benzol, Ligroin und Chloroform. — Zersetzt sich teilweise beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Liefert bei längerem Kochen mit Chromschwefelsäure Diäthylparabansäure. Bei längerer Einw. von Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung bildet sich N.N'-Diäthyl-oxamid. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Mesoxalsäure und N.N'-Diäthyl-harnstoff. Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man 1.3-Diäthyl-5-acetoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid.

1.3-Diäthyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-ureid, 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-ureid $C_9H_{14}O_5N_4$ = $(H_2N·CO·NH·CO)(HO)C·N(C_2H_5)$\
OC·$N(C_2H_5)$/ CO. *B.* Aus 7.9-Diäthyl-harnsäureglykol beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig, Alkohol oder anderen Lösungsmitteln auf ca. 100° (BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1512). — Krystalle (aus Essigester oder Essigester + Ligroin). Triklin (JOHNSEN). F: 144—146° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Eisessig, leicht in Alkohol, schwer in Chloroform und Essigester, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Alkohol bei 20—25° 1.3-Diäthyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid; läßt man die Reaktion unter Kühlung mit einem Gemisch von Eis und Natriumchlorid stattfinden, so erhält man Diäthyl-kaffolid (Syst. No. 4673). Bei Einw. von Aceton entsteht 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[ω-(γ-oxo-α.α-dimethyl-butyl)-ureid] (?) (s. u.).

1.3-Diäthyl-4-oxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-[ω-(γ-oxo-α.α-dimethyl-butyl)-ureid] (?), 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[ω-(γ-oxo-α.α-dimethyl-butyl)-ureid] (?) $C_{15}H_{24}O_6N_4$ = $[CH_3·CO·CH_2·C(CH_3)_2·NH·CO·NH·CO](HO)C·N(C_2H_5)$\
OC·$N(C_2H_5)$/ CO (?). *B.* Aus 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-ureid beim Behandeln mit Aceton (BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1514). — Krystalle (aus Wasser). F: 127—128° (Zers.). Schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Äther und Ligroin, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln. Zeigt bei der ebullioskopischen Bestimmung in Chloroform das doppelte Molekulargewicht. — Liefert beim Kochen mit Chromschwefelsäure 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid.

1.3-Diäthyl-4-methoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1.3-Diäthyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid $C_9H_{15}O_4N_3$ = $(H_2N·CO)(CH_3·O)C·N(C_2H_5)$\
OC·$N(C_2H_5)$/ CO. *B.* Aus 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1520). — F: 115—117°. Unzersetzt destillierbar.

1.3-Diäthyl-4-äthoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1.3-Diäthyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid $C_{10}H_{17}O_4N_3$ = $(H_2N\cdot CO)(C_2H_5\cdot O)C\cdot N(C_2H_5)$ / $OC\cdot N(C_2H_5)$ >CO. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid oder 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-ureid bei 20—25° (BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1519). — Prismen (aus Alkohol). F: 128—129°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Äther und Ligroin. Kann unzersetzt sublimiert oder destilliert werden.

1.3-Diäthyl-4-acetoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1.3-Diäthyl-5-acetoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid $C_{10}H_{15}O_5N_3$ = $(H_2N\cdot CO)(CH_3\cdot CO\cdot O)C\cdot N(C_2H_5)$ / $OC\cdot N(C_2H_5)$ >CO. *B.* Entsteht beim Kochen von 1.3-Diäthyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid oder 7.9-Diäthyl-harnsäureglykol (Syst. No. 4172) mit Acetanhydrid (BILTZ, TOPP, *B.* **44**, 1518). — Tafeln (aus Benzol). F: 157—159°. Sehr leicht löslich in Methanol, Eisessig und Acetanhydrid, leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Äther und Ligroin.

3-Methyl-1-acetyl-4-methoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1-Methyl-3-acetyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid $C_8H_{11}O_5N_3$ = $(H_2N\cdot CO)(CH_3\cdot O)C$——$N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CO\cdot CH_3)$ >CO. *B.* Aus 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid beim Kochen mit Acetanhydrid (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 94). — Tafeln (aus Essigester + Äther). F: 110°.

3-Methyl-1-acetyl-4-methoxy-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-carbomethoxyamid, 1-Methyl-3-acetyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid $C_{10}H_{13}O_7N_3$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO)(CH_3\cdot O)C$——$N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CO\cdot CH_3)$ >CO. *B.* Aus 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid beim Kochen mit Acetanhydrid (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 83). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165—166° (korr.).

3-Methyl-1-acetyl-4-methoxy-2-oxo-5-methylimino-imidazolidin-carbonsäure-(4)-amid, 1-Methyl-3-acetyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-amid $C_9H_{14}O_4N_4$ = $(H_2N\cdot CO)(CH_3\cdot O)C$——$N(CH_3)$ / $CH_3\cdot N:C\cdot N(CO\cdot CH_3)$ >CO. *B.* Aus 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-amid beim Kochen mit Acetanhydrid (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 89). — Krystalle (aus Wasser). Beginnt bei 173° (korr.) zu sintern und schäumt bei 184° (korr.) auf. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Liefert beim Eindampfen mit wäßr. Ammoniak 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-amid. Beim Kochen mit sehr verd. Salzsäure entsteht 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-amid.

3-Methyl-1-acetyl-4-methoxy-2-oxo-5-methylimino-imidazolidin-carbonsäure-(4)-carbomethoxyamid, 1-Methyl-3-acetyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid $C_{11}H_{16}O_6N_4$ = $(CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO)(CH_3\cdot O)C$——$N(CH_3)$ / $CH_3\cdot N:C\cdot N(CO\cdot CH_3)$ >CO. *B.* Aus 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-methylimid-(4)-carbonsäure-(5)-carbomethoxyamid beim Kochen mit Acetanhydrid (BILTZ, DAMM, *A.* **406**, 76). — Krystalle (aus Wasser). F: 184—185° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Essigester.

2. [4-Oxy-3.6-dioxo-hexahydropyridazinyl-(4)]-essigsäure $C_6H_8O_5N_2$ = $(HO_2C\cdot CH_2)(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CH_2\cdot CO}>NH$.

[4-Oxy-3.6-dioxo-hexahydropyridazinyl-(4)]-essigsäureanilid („Citronensäurehydrazianilid") $C_{12}H_{13}O_4N_3$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CH_2\cdot CO}>NH$. *B.* Aus [4-Oxy-3.6-dioxo-hexahydropyridazinyl-(4)]-essigsäureazid (s. u.) beim Behandeln mit Anilin in Alkohol + Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 255). — Pulveriger Niederschlag. F: ca. 267°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[4-Oxy-3.6-dioxo-hexahydropyridazinyl-(4)]-essigsäurehydrazid („Citronensäurehydrazihydrazid") $C_6H_{10}O_4N_4$ = $(H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CH_2\cdot CO}>NH$. *B.*

Beim Erwärmen von Citronensäuretriäthylester mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 253). — $C_6H_{10}O_4N_4 + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Bräunt sich gegen 200°, ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

[4-Oxy-3.6-dioxo-hexahydropyridazinyl-(4)]-essigsäure-benzalhydrazid $C_{13}H_{14}O_4N_4 = (C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CH_2\cdot CO}>NH$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des [4-Oxy-3.6-dioxo-hexahydropyridazinyl-(4)]-essigsäurehydrazids beim Behandeln mit Benzaldehyd in verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 254). — Krystallpulver. F: ca. 274°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[4-Oxy-3.6-dioxo-hexahydropyridazinyl-(4)]-essigsäureazid („Citronensäurehydraziazid") $C_6H_7O_4N_5 = (N_3\cdot OC\cdot CH_2)(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CH_2\cdot CO}>NH$. *B.* Bei Zusatz von Natriumnitrit-Lösung zu einer wäßr. Suspension von salzsaurem [4-Oxy-3.6-dioxo-hexahydropyridazinyl-(4)]-essigsäurehydrazid bei Gegenwart von Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 255). — Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser und beim Kochen mit Alkohol.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_5N_2$.

5-Oxy-4'.4"-dioxo-1'.4'.1".4"-tetrahydro-[dichinolino-2'.3':1.2; 2".3":3.4-cyclopentadien-(1.3)]-carbonsäure-(5) $C_{20}H_{12}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5.4'.4"-Trioxy-[dichinolino-2'.3':1.2; 2".3":3.4-cyclopentadien-(1.3)]-carbonsäure-(5), S. 565.

HO CO₂H / NH C C C CO / CO C C NH

3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

[5.6-Dioxy-2.4-dioxo-hexahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_6H_8O_6N_2 = (HO_2C\cdot CH_2)(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}NH}{CH(OH)\cdot NH}>CO$.

[5.6-Dioxy-2.4-dioxo-hexahydropyrimidyl-(5)]-essigsäureamid $C_6H_9O_5N_3 = (H_2N\cdot CO\cdot CH_2)(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}NH}{CH(OH)\cdot NH}>CO$. *B.* Aus [2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäureamid (S. 587) beim Behandeln mit Brom und 10 Mol Kalilauge bei 85° (JOHNSON, AMBLER, *Am. Soc.* **33**, 984). — Citronengelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei etwa 270—280° und schäumt bei 285—286° auf. Löslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure [2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure.

4. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

8.9(oder 4.9)-Dioxy-4(oder 8)-oxo-1.4(oder 5.8)-dihydro-2.3(oder 6.7)-benzo-1.5-phenanthrolin-dicarbonsäure-(6.7 oder 2.3) bezw. **9-Oxy-4.8-dioxo-1.4.5.8-tetrahydro-2.3(oder 6.7)-benzo-1.5-phenanthrolin-dicarbonsäure-(6.7 oder 2.3), 9-Oxy-2.3(oder 6.7)-benzo-1.5-phenanthrolin-chinon-(4.8)-dicarbonsäure-(6.7 oder 2.3)** $C_{18}H_{10}O_7N_2$, Formel I oder II bezw. III oder IV.

I. NH · OH CO · OH N · CO₂H CO₂H

II. HO₂C N · OH HO₂C HO HN CO

III. NH · OH CO HN CO · CO₂H CO₂H

IV. HO₂C NH · OH HO₂C CO HN CO

B. Neben anderen Produkten beim Kochen von 9-Oxy-2.3;6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolinchinon-(4.8) (S. 509) mit 6%iger Salpetersäure (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 474). — Nadeln (aus Aceton). F: 283° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton und anderen neutralen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Ammoniak und Alkalilaugen sowie in verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe. — Liefert beim Zusammenschmelzen mit Resorcin eine fluoresceinähnliche Verbindung. — $Ag_2C_{18}H_8O_7N_2 + H_2O$. Grauer, flockiger Niederschlag. — $BaC_{18}H_8O_7N_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

V. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.

1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3N_2S$.

3 (bezw. 5) - Methyl - pyrazol - sulfonsäure - (5 bezw. 3) $C_4H_6O_3N_2S$ =

$$\begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ HO_3S\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} HC\text{==}C\cdot CH_3 \\ HO_3S\cdot C{:}N\cdot NH \end{array}.$$

Anhydro-[5-sulfo-1.2.3-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_6H_{10}O_3N_2S$ =

$$\begin{array}{l} HC\text{————}C\cdot CH_3 \\ \bar{O}\cdot SO_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{\underset{+}{N}}\cdot CH_3 \end{array}.$$

B. Aus den Salzen des 5-Chlor-1.2.3-trimethyl-pyrazolium-hydroxyds beim Behandeln mit Na_2SO_3-Lösung (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2111). Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von 1.2.3-Trimethyl-pyrazolthion-(5) (M., L.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 227° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydro - [1 - (2 - nitro - phenyl) - 5 - sulfo - 2.3 - dimethyl - pyrazoliumhydroxyd]

$$C_{11}H_{11}O_5N_3S = \begin{array}{l} \qquad HC\text{————————}C\cdot CH_3 \\ \bar{O}\cdot SO_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{\underset{+}{N}}\cdot CH_3 \end{array}.$$

B. Analog der folgenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **378**, 323). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 298°.

Anhydro - [1 - (3 - nitro - phenyl) - 5 - sulfo - 2.3 - dimethyl - pyrazoliumhydroxyd]

$$C_{11}H_{11}O_5N_3S = \begin{array}{l} \qquad HC\text{————————}C\cdot CH_3 \\ \bar{O}\cdot SO_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{\underset{+}{N}}\cdot CH_3 \end{array}.$$

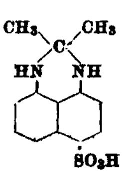
B. Beim Einleiten von Chlor in eine heiße wäßrige Lösung von 1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) (MICHAELIS, *A.* **378**, 313). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 350°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löst sich in konz. Säuren.

Anhydro - [1 - (4 - nitro - phenyl) - 5 - sulfo - 2.3 - dimethyl - pyrazoliumhydroxyd]

$$C_{11}H_{11}O_5N_3S = \begin{array}{l} \qquad HC\text{————————}C\cdot CH_3 \\ \bar{O}\cdot SO_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{\underset{+}{N}}\cdot CH_3 \end{array}.$$

B. Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **378**, 341). — Gelbe Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 370°.

2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3N_2S$.



2.2 - Dimethyl - 2.3 - dihydro - perimidin - sulfonsäure - (6) $C_{13}H_{14}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 289)*. Verwendung zur Herstellung von Färbungen auf der Faser: BASF, D. R. P. 269065; *C.* **1914** I, 586; *Frdl.* **11**, 477.

3. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3N_2S$.

Perimidin-sulfonsäure-(6 bezw. 7) $C_{11}H_8O_3N_2S$, Formel I bezw. II. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) durch Kochen mit Ameisensäure (BAYER & Co., D. R. P. 264292; *C.* 1913 II, 1351; *Frdl.* 11, 498). — Hellgelbes, krystallinisches Pulver (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: B. & Co.

4. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3N_2S$.

4.5-Diphenyl-imidazol-sulfonsäure-(2) $C_{15}H_{12}O_3N_2S$ = $C_6H_5 \cdot C$—N$\geqslant$C·SO_3H / $C_6H_5 \cdot C$—NH (*S. 290*). *B.* Aus 2-Mercapto-4.5-diphenyl-Δ^2-imidazolin durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei Zimmertemperatur (BILTZ, KREBS, *A.* 391, 199). — Blättchen mit 1 Mol H_2O (aus Alkohol oder Wasser). F: 304—305° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol. Löst sich leicht in Natronlauge, Ammoniak und Soda-Lösung. — Wird beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 300° nicht verändert.

5. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3N_2S$.

[Acenaphthyleno-1'.2':2.3-chinoxalin]-sulfonsäure-(3') $C_{18}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Acenaphthenchinon-sulfonsäure-(3) mit o-Phenylendiamin in Eisessig (OLIVERI-MANDALÀ, *R. A. L.* [5] 21 I, 783). — Gelbrotes Pulver. Bräunt sich an der Luft und am Licht.

B. Disulfonsäuren.

1. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6N_2S_2$.

Perimidin-disulfonsäure-(5.8) $C_{11}H_8O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) durch Kochen mit Ameisensäure (BAYER & Co., D. R. P. 264292; *C.* 1913 II, 1351; *Frdl.* 11, 498). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: B. & Co.

2. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-28}O_6N_2S_2$.

[Dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':5.6-phenazin]-disulfonsäure-(4'.4'') $C_{20}H_{12}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 296*). *B.* Aus dem Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (REITZENSTEIN, FITZGERALD, *J. pr.* [2] 89, 289). — $Na_2C_{20}H_{10}O_6N_2S_2$. Die wäßr. Lösung fluoresciert grünblau.

C. Oxy-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

3.3'-Bis-{5'-oxy-7'-sulfo-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolyl-(3)]-amino}-carbanilid $C_{47}H_{34}O_9N_8S_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102. — *B.* Aus nicht näher beschriebener Carbanilid-3.3'-bis-[⟨azo 5⟩-6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)] durch Kondensation mit Benzaldehyd oder aus 3-[3-Amino-anilino]-5'-oxy-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7') bei Einw. von Phosgen (AGFA, D. R. P. 248383; *C.* **1912** II, 295; *Frdl.* **11**, 443). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: AGFA.

2. Sulfonsäuren der Trioxy-Verbindungen.

4.5.7-Trioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_8O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5.7-Dioxy-4-oxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-1.6-naphthyridin-sulfonsäure-(x), S. 615.

D. Oxo-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2$.

x-Brom-2-methyl-chinazolon-(4)-sulfonsäure-(6?) $C_9H_7O_4N_2BrS$ = $HO_3S\cdot C_6H_2Br<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht neben anderen Produkten durch Einw. von Brom auf 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4)-sulfonsäure-(6?) (BOGERT, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **34**, 195). — Graues, amorphes Pulver mit 1 H_2O (aus Alkohol + Äther). Beginnt bei 200° zu sublimieren, schmilzt teilweise bei ca. 240°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei ca. 285—286,5° (unkorr.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $Ba(C_9H_6O_4N_2BrS)_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Beim Erhitzen auf 110° wird das Krystallwasser bis auf 1 Mol abgegeben. — $Ba(C_9H_6O_4N_2BrS)_2 + H_2O$. Ist stark hygroskopisch.

b) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_2$.

Thioperimidon-sulfonsäure-(6) $C_{11}H_8O_3N_2S_2$, Formel I. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) durch Einw. von Schwefelkohlenstoff (BAYER & Co., D. R. P. 264293; *C.* **1913** II, 1352; *Frdl.* **11**, 499). — Graue Blättchen (aus Wasser). — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: B. & Co.

Thioperimidon-disulfonsäure-(5.8) $C_{11}H_8O_6N_2S_3$, Formel II. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) durch Einw. von Schwefelkohlenstoff in wäßrig-alkoholischer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 264293; *C.* **1913** II, 1352; *Frdl.* **11**, 499). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich oder unlöslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und anderen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: B. & Co.

c) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}ON_2$.

Phthaloperinon-(10)-sulfonsäure-(x) $C_{18}H_{10}O_4N_2S$, Formel I. *B.* Aus Phthaloperinon-(10) durch Sulfurierung (SACHS, *A.* **365**, 77). — Anwendung der nicht näher beschriebenen Verbindung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 263903; *C.* **1913** II, 1185; *Frdl.* **11**, 496.

I. [Formel] SO_3H II. [Formel mit HO_3S und SO_3H]

Phthaloperinon-(10)-disulfonsäure-(5.8) $C_{18}H_{10}O_7N_2S_2$, Formel II. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) beim Erhitzen mit Phthalsäure und konz. Schwefelsäure auf 140—180° (POLLAK, D.R.P. 122854; *C.* **1901** II, 448; *Frdl.* **6**, 517). Aus 2-[2-Carboxy-phenyl]-perimidin-disulfonsäure-(5.8) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 150—180° (BAYER & Co., D.R.P. 263903; *C.* **1913** II, 1185; *Frdl.* **11**, 496). — Braunrot. — Verwendung zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen: B. & Co.

2. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$.

5.7.5'.7'-Tetrabrom-3.3'-dioxo-diindolinyl-(2.2')-disulfonsäure-(2.2') (?), 5.7.5'7'-tetrabrom-dehydroindigo-schweflige Säure $C_{16}H_8O_8N_2Br_4S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 303*). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 5.7.5'.7'-Tetrabromdehydroindigo beim Schütteln mit $NaHSO_3$-Lösung in Gegenwart von Chloroform (KALB, *B.* **45**, 2146).

Br·C_6H_2(Br)<CO / NH>C(SO_3H)—(HO_3S)C<CO / NH>C_6H_2(Br)·Br (?)

b) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$.

Indigo-disulfonsäure-(5.5'), Indigocarmin $C_{16}H_{10}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 304*). Verhalten bei der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Natriumchlorid und Magnesiumsulfat: SPIRO, *Bio. Z.* **93**, 389. Zur Oxydation durch Permanganat vgl. WAGNER, *J. pr.* [2] **89**, 377. Geschwindigkeit der Reduktion durch Natriumhypophosphit + Natriumdisulfit: ORLOW, Ж. **46**, 553; *C.* **1914** II, 375. Wird durch Triäthylphosphin selbst in Gegenwart von Luft reduziert (KISHNER, Ж. **47**, 2129; *C.* **1916** II, 376). Geschwindigkeit der Zersetzung durch Natronlauge, Kalilauge und Ammoniak bei Gegenwart und Abwesenheit von Sauerstoff: TSCHILIKIN, MILANOWSKIJ, Ж. **44**, 362; *C.* **1912** II, 35.

HO_3S·C_6H_3<CO / NH>C=C<CO / NH>C_6H_3·SO_3H

Isoindigo-disulfonsäure-(5.5') $C_{16}H_{10}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von Oxindol und Isatin in konz. Schwefelsäure (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 1383; *Bl.* [4] **15**, 330). Durch Erwärmen von Isoindigo mit der 30—40fachen Menge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (W., B.). — Braunrot, krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na_2C_{16}H_8O_8N_2S_2 + 2H_2O$. Rotbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). Löslich in Wasser mit orangeroter Farbe. Färbt Wolle orangerot. — $Ag_2C_{16}H_8O_8N_2S_2 + 2H_2O$. Rote Nadeln. Löslich in heißem Wasser. — $CaC_{16}H_8O_8N_2S_2 + 5H_2O$. Rote Nadeln. — $BaC_{16}H_8O_8N_2S_2$. Rotes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser. — $NiC_{16}H_8O_8N_2S_2 + 5H_2O$. Braunrote Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

HO_3S·C_6H_3<C / NH>CO ... OC<C / NH>C_6H_3·SO_3H

3. Sulfonsäuren der Trioxo-Verbindungen.

2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4)-sulfonsäure-(6?) $C_{17}H_{10}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-[1.3-Dioxohydrindyl-(2)]-chinazolon-(4) beim Erhitzen mit einer Mischung von konzentrierter und

(?)HO_3S·C_6H_3<CO—NH / N=C·HC<CO / CO>C_6H_4

rauchender Schwefelsäure auf 100° (BOGERT, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **34**, 192). — Gelbliche Platten oder Nadeln (aus starker Essigsäure). Die Nadeln gehen leicht in die Platten über. F: ca. 355—360° (unkorr.). Zieht aus der Luft Wasser an und wird hierbei orangefarben. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Eisessig. Leicht löslich in starker Essigsäure. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entstehen Phthalsäure und (nicht näher beschriebene) 2-Methyl-chinazolon-(4)-sulfonsäure-(6?). Liefert beim Behandeln mit Brom in heißer wäßriger Lösung 6(?).x-Dibrom-2-methyl-chinazolon-(4), Pentabrom-2-methyl-chinazolon-(4), x-Brom-2-methyl-chinazolon-(4)-sulfonsäure-(6?), Phthalsäure und Schwefelsäure. — $NaC_{17}H_9O_6N_2S$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). — $Na_2C_{17}H_8O_6N_2S + 4H_2O$, „Chinazolongelb S". Orangegelbe Krystalle. Färbt Wolle und Seide hellgelb. — $Ba(C_{17}H_9O_6N_2S)_2$. Gelbliche Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, mäßig in heißem Wasser.

4. Sulfonsäuren der Tetraoxo-Verbindungen.

Indanthren-sulfonsäure-(x) $C_{28}H_{14}O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Indanthren und Schwefelsäure-monohydrat in Gegenwart von wasserfreier Borsäure beim Erhitzen auf 130° (BASF, D.R.P. 216891; *C.* **1910** I, 216; *Frdl.* **9**, 782). — Dunkelblaues Pulver. In Wasser schwer löslich mit rötlichblauer Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe, in rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) mit schmutzig olivbrauner Farbe. — Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine kornblumenblaue Küpe.

E. Oxy-oxo-sulfonsäuren.

Bis-{1-methyl-3-oxo-4'-sulfo-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinoxalyl-(2)]}-äther bezw. **Bis-{1-methyl-3-oxy-4'-sulfo-1.2-dihydro-[benzo-1'.2':5.6-chinoxalyl-(2)]}-äther** $C_{26}H_{22}O_9N_4S_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) beim Behandeln mit Formaldehyd und Methylamin-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat (LANGE, D.R.P. 229127; *C.* **1911** I, 178; *Frdl.* **10**, 1318). — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Benzol.

5.7-Dioxy-4-oxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-1.6-naphthyridin-sulfonsäure-(x) bezw. **4.5.7-Trioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin-sulfonsäure-(x)** $C_{12}H_8O_6N_2S$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 4.5.7-Trioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (S. 507) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140° (NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 213). — Goldgelbe bis braungelbe Säulchen mit $4H_2O$. Verkohlt beim Erhitzen zwischen 350° und 390°, ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen. — Gibt mit Eisenchlorid in verdünnten wäßrigen Lösungen dunkle Färbungen, in konzentrierten wäßrigen Lösungen dunkle Niederschläge. Färbt Wolle gelb.

Dioxy-[4.5;4'.5'-dibenzo-indigo]-disulfonsäure, „5.5'-Dioxy-7.7'-disulfo-β-naphthindigo" $C_{24}H_{14}O_{10}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170° (LEVINSTEIN, *C.* **1914** II, 782). — Bronzeglänzend, dichroitisch. Schwer

löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung wird durch Natronlauge fast entfärbt, beim Erhitzen mit Soda geht die Färbung in Grün über. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert stark und gibt beim Eingießen in Wasser eine tiefblaue Färbung. — Nimmt bei der Einw. von Brom in Eisessig 4 Atome Brom auf. Wird in der Alkalischmelze zersetzt.

4.4'-Dioxy-indanthren-sulfonsäure-(x) $C_{28}H_{14}O_9N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-indanthren und Schwefelsäuremonohydrat in Gegenwart von Borsäure beim Erhitzen auf 125—130° (BASF, D.R.P. 220361; *C.* **1910** I, 1309; *Frdl.* **9**, 782). — Dunkelgrünblaues Pulver. Löslich in Wasser mit blaugrüner Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, in rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) mit olivgrüner Farbe. Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine blaugrüne Küpe.

F. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

2-[2-Carboxy-phenyl]-perimidin-disulfonsäure-(5.8) $C_{18}H_{12}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) und Phthalsäureanhydrid in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 263903; *C.* **1913** II, 1185; *Frdl.* **11**, 496). — Orangegelbe Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich oder unlöslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht in heißem Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150—180° entsteht Phthaloperinon-(10)-disulfonsäure-(5.8) (S. 614). — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: B. & Co.

VI. Selenonsäuren.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol-selenonsäure-(5) $C_{17}H_{14}O_4N_2Se$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO_3Se\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselenid (S. 474) beim Behandeln mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 30). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 152°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure wird Chlor entwickelt. Liefert beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die alkoh. Lösung Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolyl-(5)]-diselendioxyd.

VII. Amine.

A. Monoamine.

1. Monoamine $C_nH_{2n-1}N_3$.

1. **3 (bezw. 5) -Amino-pyrazol** $C_3H_5N_3 = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot NH_2 \\ HC\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{═══}C\cdot NH_2 \\ HC:N\cdot NH \end{array}$.

1-Phenyl-5-anilino-pyrazol $C_{15}H_{13}N_3 = \begin{array}{l} HC\text{═══}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ HC:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-anil, S. 186.

1-Phenyl-5-methylanilino-pyrazol $C_{16}H_{15}N_3 = \begin{array}{l} HC\text{═══}C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ HC:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-1-phenyl-5-methylanilino-pyrazoliumjodid im Vakuum (MICHAELIS, *A.* **385**, 35). — Prismen (aus Alkohol). F: 51°.

2-Methyl-1-phenyl-5-methylanilino-pyrazoliumhydroxyd $C_{17}H_{19}ON_3 = \begin{array}{l} HC\text{═════}C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ HC:N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{17}H_{18}N_3\cdot I$. *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-anil und Methyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **385**, 59). Krystalle (aus Wasser). F: 124—125°.

2-Äthyl-1-phenyl-5-methylanilino-pyrazoliumhydroxyd $C_{18}H_{21}ON_3 = \begin{array}{l} HC\text{═════}C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ HC:N(C_2H_5)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{20}N_3\cdot I$. *B.* Aus 2-Äthyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-anil und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 61). Blättchen. F: 119°.

2-Methyl-1-phenyl-5-äthylanilino-pyrazoliumhydroxyd $C_{18}H_{21}ON_3 = \begin{array}{l} HC\text{═════}C\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5 \\ HC:N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{20}N_3\cdot I$. *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-anil und Äthyljodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 60). F: 146°.

2-Methyl-1-phenyl-5-benzoylanilino-pyrazoliumhydroxyd $C_{23}H_{21}O_2N_3 = \begin{array}{l} HC\text{═════}C\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ HC:N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{23}H_{20}ON_3\cdot I$. *B.* Durch Umsetzen von 2-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-anil mit Benzoylchlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid in wäßr. Lösung (MICHAELIS, *A.* **385**, 60). Rotgelbe Tafeln. F: 108°.

1-Phenyl-4-nitroso-5-methylanilino-pyrazol $C_{16}H_{14}ON_4 = \begin{array}{l} ON\cdot C\text{═══}C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ HC:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methylanilino-pyrazol und Natriumnitrit in Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **385**, 35). — Dunkelgrüne Krystalle. F: 99°.

2. Amine $C_4H_7N_3$.

1. ***4-Amino-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol*** $C_4H_7N_3 = \begin{array}{l} H_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2N\cdot C\text{═══}C\cdot CH_3 \\ HC:N\cdot NH \end{array}$.

1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_{11}N_3$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol mit 20%iger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 150—160° (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 238). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 88°. Kp: 312—313°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther; leicht löslich in verd. Säuren. — Färbt sich an der Luft rötlich. Liefert beim Kochen mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung eine geringe Menge der Verbindung $C_{10}H_9O_2N_3$ oder $C_{10}H_{11}O_2N_3$ (s. u.). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung langsam beim Kochen, nicht aber FEHLINGsche Lösung. Gibt beim Behandeln mit Brom in verd. Salzsäure eine bromhaltige Verbindung, die bei 72° rot wird und bei 168° schmilzt. — Farb- und Fällungsreaktionen: M., SCH. — $C_{10}H_{11}N_3+HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 209°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{11}N_3+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 226° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{11}N_3+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

Verbindung $C_{10}H_9O_2N_3$ oder $C_{10}H_{11}O_2N_3$ (= 1-Phenyl-5-oxy-4-oximino-3-methyl-Δ^2-pyrazolin $\begin{matrix} HO\cdot N:C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ HO\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$?). *B.* s. o. — Rotgelbe oder hellorangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 187° (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 242). Löslich in Äther, Chloroform und heißem Eisessig, ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol, schwer in Alkohol und Petroläther, unlöslich in Alkalilaugen und verd. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit starker Salzsäure 1-Phenyl-4-isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5), 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol und geringe Mengen 1.1′-Diphenyl-3.3′-dimethyl-[4.4′-azopyrazol](?). Beim Erwärmen mit wenig wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 85° (Zers.), die beim Erwärmen mit verd. Salzsäure 1-Phenyl-4-isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) liefert. Beim Erwärmen der Verbindung $C_{10}H_9O_2N_3$ oder $C_{10}H_{11}O_2N_3$ mit überschüssiger wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder beim Erhitzen mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung erhält man 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol.

1-Phenyl-4-benzalamino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{15}N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:N\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol und Benzaldehyd in Eisessig oder beim Erhitzen ohne Lösungsmittel (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 244). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

1-Phenyl-4-[4-nitro-benzalamino]-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 245). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169°.

1-Phenyl-4-salicylalamino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{15}ON_3$ = $\begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 245). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther; löslich in warmer Natronlauge.

1-Phenyl-4-anisalamino-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{17}ON_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 245). — Blätter (aus Alkohol). F: 101°. Löslich in Alkohol Äther, Benzol und heißem Petroläther.

1-Phenyl-4-formamino-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}ON_3$ = $\begin{matrix} OHC\cdot NH\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol und Ameisensäure auf dem Wasserbad (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 247). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol), F: 81°; wasserfreie Krystalle (aus Benzol + Petroläther), F: 112—113°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und verd. Salzsäure.

1-Phenyl-4-acetamino-3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{13}ON_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Acetanhydrid (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 247). — Nadeln mit

1 H_2O, F: 94—95°; wasserfreie Prismen (aus trockenem Benzol), F: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, Ligroin und warmer Salzsäure.

1-Phenyl-4-benzamino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{15}ON_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol mit Benzoylchlorid (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 248). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 181°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

1-Phenyl-4-ureido-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{12}ON_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus salzsaurem 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol und Kaliumcyanat in heißem Wasser (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 248). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin.

1-Phenyl-4-[ω-phenyl-ureido]-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}ON_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol und Phenylisocyanat (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 249). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Chloroform. Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure.

1-Phenyl-4-[ω-phenyl-thioureido]-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}N_4S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol und Phenylsenföl (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 249). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure.

N.N'-Bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-thioharnstoff $C_{21}H_{20}N_6S$ = $CH_3\cdot C$———$C\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH$ $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 150° (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 250). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189°.

1-Phenyl-4-[4-amino-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{16}N_4$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Durch Reduktion von 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazol mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,19) (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 270). — Nadeln oder Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 188—189°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in heißem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther; leicht löslich in verd. Säuren. — Wird an der Luft grünlich. Das salzsaure Salz reduziert Platinchlorwasserstoffsäure. — Gibt in salzsaurer Lösung mit Ferrichlorid eine gelbrote Färbung. — $C_{16}H_{16}N_4$ + HCl. Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 292° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

1-Phenyl-4-[4-acetamino-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{18}ON_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-[4-amino-anilino]-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Acetanhydrid (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 273). — Nadeln mit 2,5 H_2O (aus Essigsäure). Schmilzt wasserhaltig bei 149°, wasserfrei bei 239°. Schwer löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

{1-[1-Phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)-amino]-benzol}-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{26}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 1-Phenyl-4-[4-amino-anilino]-3-methyl-pyrazol und β-Naphthol in alkal. Lösung (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 272). — Rot. F: 263—264°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Eisessig.

OH · $C_{10}H_6$ · N:N · C_6H_4 · NH · C———C · CH_3 / $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$

1-Phenyl-4-thionylamino-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_9ON_3S$ = $OS:N\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol mit Thionylchlorid in Benzol (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 246). — Unbeständige gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 55° bis 56°.

1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}N_3Cl$ = $\begin{array}{l}H_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ (*S. 309*). *B.* Durch Reduktion von 4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol oder 4-p-Toluolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Zinn und gesättigter alkoholischer Salzsäure (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 275). — Nadeln oder Tafeln (aus Petroläther oder Äther + Petroläther). F: 49°; leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Säuren (M., B.). — Färbt sich an der Luft braun und verharzt (M., B.). Gibt beim Erhitzen mit Alkohol und Äther im Rohr auf 150° 1.1′-Diphenyl-3.3′-dimethyl-[4.4′-azopyrazol] (M., SCHÄFER, *A.* **407**, 255). — Farbreaktionen: M., B. — $C_{10}H_{10}N_3Cl + HCl$. Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). F: 227° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (M., B.). — $2C_{10}H_{10}N_3Cl + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Färbt sich oberhalb 200° dunkel und schmilzt oberhalb 280° (Zers.) (M., B.). — Pikrat $C_{10}H_{10}N_3Cl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (M., B.).

1-Phenyl-5-chlor-4-amino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{14}ON_3Cl$ = $\begin{array}{l}H_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)(OH)\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 4-Benzalamino-antipyrin mit Phosphoroxychlorid auf 135—145° und Eingießen des Reaktionsprodukts in Eiswasser (MICHAELIS, STAU, *B.* **46**, 3615). — Chlorid $C_{11}H_{13}ClN_3\cdot Cl$. Krystalle (aus Wasser). F: 201° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin. — Jodid $C_{11}H_{13}ClN_3\cdot I$. Nadeln (aus Wasser).

1-Phenyl-5-chlor-4-dimethylamino-3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_3Cl$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Bei der Destillation von 1-Phenyl-5-chlor-4-dimethylamino-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (s. u.) unter 35 mm Druck (MICHAELIS, STAU, *B.* **46**, 3613). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol mit Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 285). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{35}: 189—190° (geringe Zers.); leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren (M., ST.). — $C_{12}H_{14}N_3Cl + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 195°; leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (M., ST.). — $C_{12}H_{14}N_3Cl + HI$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 147°; leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser (M., B.).

1-Phenyl-5-chlor-4-dimethylamino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_3Cl$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von Pyramidon (S. 672) mit Phosphoroxychlorid auf 135—140° (MICHAELIS, STAU, *B.* **46**, 3612). — Das Chlorid liefert beim Erhitzen 1-Phenyl-5-chlor-4-dimethylamino-3-methyl-pyrazol. Beim Erhitzen des Jodids mit Natriumsulfid oder Natriumhydrosulfid erhält man 1-Phenyl-4-dimethylamino-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) (S. 675). — Chlorid, Pyramidonchlorid $C_{13}H_{17}ClN_3\cdot Cl$. Tafeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther. — Jodid $C_{13}H_{17}ClN_3\cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 220°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und heißem Wasser.

1-Phenyl-5-chlor-4-dimethylamino-3-methyl-pyrazol-N⁴-hydroxymethylat $C_{13}H_{18}ON_3Cl$ = $\begin{array}{l}HO\cdot(CH_3)_3N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. — Jodid $C_{13}H_{17}ClN_3\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-chlor-4-dimethylamino-3-methyl-pyrazol mit Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, STAU, *B.* **46**, 3614). Nadeln (aus Wasser). F: 169°. Beim Erwärmen mit Natriumhydrosulfid in wäßr. Lösung erhält man Methylmercaptan und 1-Phenyl-5-chlor-4-dimethylamino-3-methyl-pyrazol.

1-Phenyl-5-chlor-4-benzalamino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{14}N_3Cl$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol mit Benzaldehyd (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 281). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-Phenyl-5-chlor-4-[4-nitro-benzalamino]-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{13}O_2N_4Cl$ = $\begin{array}{l}O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol mit 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 281). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

1-Phenyl-5-chlor-4-salicylalamino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{14}ON_3Cl$ =
$HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot C$ ——— $C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol mit Salicylaldehyd (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 282). — Gelbe Blättchen. F: 100°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol und Äther.

1-Phenyl-5-chlor-4-anisalamino-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{16}ON_3Cl$ =
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot C$ ——— $C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol mit Anisaldehyd (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 282). — Fast farblose Nadeln. F: 91—92°.

1-Phenyl-5-chlor-4-formamino-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{10}ON_3Cl$ =
$OHC\cdot NH\cdot C$ ——— $C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol und Ameisensäure auf dem Wasserbad (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 283). — Blättchen. F: 137°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser.

1-Phenyl-5-chlor-4-acetamino-3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{12}ON_3Cl$ =
$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C$ ——— $C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Acetanhydrid (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 283). — Nadeln. F: 123°.

1-Phenyl-5-chlor-4-isovalerylamino-3-methyl-pyrazol $C_{15}H_{18}ON_3Cl$ =
$C_4H_9\cdot CO\cdot NH\cdot C$ ——— $C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol mit isovaleriansaurem Natrium und Isovaleriansäureanhydrid unter Luftausschluß auf 170° (Höchster Farbw., D.R.P. 238373; *C.* **1911** II, 1184; *Frdl.* **10.** 1140). — F: 120°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

1-Phenyl-5-chlor-4-benzamino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{14}ON_3Cl$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C$ ——— $C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol mit Benzoylchlorid (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 283). — Blättchen. F: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

1-Phenyl-5-chlor-4-ureido-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}ON_4Cl$ =
$H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C$ ——— $C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus salzsaurem 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol und Kaliumcyanat in Wasser (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 284). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol; leicht löslich in Säuren.

1-Phenyl-5-chlor-4-[ω-phenyl-ureido]-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{15}ON_4Cl$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C$ ——— $C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol und Phenylisocyanat (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 284). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 216°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, löslich in konz. Salzsäure.

1-Phenyl-5-chlor-4-[ω-phenyl-thioureido]-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{15}N_4ClS$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C$ ——— $C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol mit Phenylsenföl (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 285). — Krystalle. F: 182°.

1-Phenyl-5-chlor-4-benzolsulfamino-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}O_2N_3ClS$ =
$C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C$ ——— $C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol und Benzolsulfochlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 283). — Prismen. F: 154°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther.

1-Phenyl-5-chlor-4-thionylamino-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8ON_3ClS$ =
$OS{:}N\cdot C$ ——— $C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol und Thionylchlorid in heißem Benzol (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 282). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 128°. — Wird durch Wasser langsam, durch Alkalien rasch zersetzt.

2. ***5 (bezw. 3)-Amino-3 (bezw. 5)-methyl-pyrazol*** $C_4H_7N_3$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot CH_3\\ H_2N\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}$. Derivate, die sich von der desmotropen Form 3-Methyl-pyrazolon-(5)-imid ableiten lassen, s. S. 189ff.

5-Methylanilino-1.3-dimethyl-pyrazol $C_{12}H_{15}N_3$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad HC\text{——}C\cdot CH_3\\ (C_6H_5)(CH_3)N\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methylanilino-1.2.3-trimethyl-pyrazoliumjodid (s. u.) unter vermindertem Druck (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2114). — Farbloses Öl. Kp_{30}: 165°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren.

5-Methylanilino-1.2.3-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{19}ON_3$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad HC\text{——}C\cdot CH_3\\ (C_6H_5)(CH_3)N\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)(OH)\end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{13}H_{18}N_3\cdot I$. *B.* Beim Kochen von 1.2.3-Trimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 190) mit Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2114). Nadeln. F: 200°.

1-Phenyl-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol, Pseudoanilopyrin $C_{17}H_{17}N_3$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad HC\text{——}C\cdot CH_3\\ (C_6H_5)(CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ (*S. 309*). — Hydrochlorid. Krystallinisch. Wird durch Wasser zerlegt (MICHAELIS, *A.* **385**, 26).

1-[4-Chlor-phenyl]-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}N_3Cl$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad HC\text{——}C\cdot CH_3\\ (C_6H_5)(CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Chlor-phenyl]-5-methylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (s. u.) (MICHAELIS, *A.* **385**, 33). — F: 126°.

1-Phenyl-5-[N-methyl-4-chlor-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}N_3Cl$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad HC\text{——}C\cdot CH_3\\ (C_6H_4Cl)(CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-[N-methyl-4-chlor-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (S. 623) (MICHAELIS, *A.* **385**, 33). — Krystalle. F: 61°.

1-[4-Brom-phenyl]-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}N_3Br$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad HC\text{——}C\cdot CH_3\\ (C_6H_5)(CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-5-methylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (S. 623) (MICHAELIS, *A.* **385**, 33). — F: 120°.

1-Phenyl-5-[N-methyl-4-brom-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}N_3Br$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad HC\text{——}C\cdot CH_3\\ (C_6H_4Br)(CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-[N-methyl-4-brom-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (S. 623) (MICHAELIS, *A.* **385**, 33). — Krystalle. F: 84°.

1-Phenyl-5-[N-methyl-3-nitro-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad\quad HC\text{——}C\cdot CH_3\\ (O_2N\cdot C_6H_4)(CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-[N-methyl-3-nitro-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (S. 623) (MICHAELIS, *A.* **385**, 33). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 125°.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad HC\text{——}C\cdot CH_3\\ (C_6H_5)(CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-methylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (S. 623) im Vakuum auf 200° (MICHAELIS, *A.* **378**, 349). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-5-[N-methyl-4-nitro-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad\quad HC\text{——}C\cdot CH_3\\ (O_2N\cdot C_6H_4)(CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-[N-methyl-4-nitro-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (S. 623) (MICHAELIS, *A.* **385**, 33). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 174°.

1-[4-Chlor-phenyl]-5-methylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{18}H_{20}ON_3Cl$ = $\begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\quad\quad HC\text{——}C\cdot CH_3\\ (C_6H_5)(CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot N(CH_3)(OH)\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-[4-Chlor-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 203) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 95). — Chlorid. F: 155°. Sehr hygroskopisch. — Jodid $C_{18}H_{19}ClN_3\cdot I$. Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 70°, wasserfrei bei 159°.

1-Phenyl-5-[N-methyl-4-chlor-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd

$$C_{18}H_{20}ON_3Cl = \begin{array}{c} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_6H_4Cl)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{19}ClN_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-chlor-anil] (S. 198) mit Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **385**, 89). Krystalle. F: 192°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

1-Phenyl-5-[N-methyl-3.4-dichlor-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd

$$C_{18}H_{19}ON_3Cl_2 = \begin{array}{c} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_6H_3Cl_2)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{18}Cl_2N_3\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3.4-dichlor-anil] (S. 199) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 90). Nadeln. F: 191°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

1-Phenyl-5-[N-methyl-3-brom-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd

$$C_{18}H_{20}ON_3Br = \begin{array}{c} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_6H_4Br)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{19}BrN_3\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-brom-anil] (S. 199) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 92). Krystalle (aus Benzol). F: 133°.

1-[4-Brom-phenyl]-5-methylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd

$$C_{18}H_{20}ON_3Br = \begin{array}{c} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_6H_5)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4Br)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-[4-Brom-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 203) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 97). — Chlorid. F: 157°. — Jodid $C_{18}H_{19}BrN_3\cdot I$. Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 101°, wasserfrei bei 158°.

1-Phenyl-5-[N-methyl-4-brom-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd

$$C_{18}H_{20}ON_3Br = \begin{array}{c} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_6H_4Br)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{19}BrN_3\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-brom-anil] und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 92). Prismen (aus Wasser oder aus Alkohol + Äther). F: 193°.

1-[2-Nitro-phenyl]-5-methylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd

$$C_{18}H_{20}O_3N_4 = \begin{array}{c} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_6H_5)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{19}O_2N_4\cdot I$. *B.* Aus 1-[2-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 203) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **378**, 326). Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 97°.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-methylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd

$$C_{18}H_{20}O_3N_4 = \begin{array}{c} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_6H_5)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{19}O_2N_4\cdot I$. *B.* Beim Kochen von 1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 203) mit Methyljodid und Alkohol (MICHAELIS, *A.* **378**, 317). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 222°.

1-Phenyl-5-[N-methyl-3-nitro-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd

$$C_{18}H_{20}O_3N_4 = \begin{array}{c} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (O_2N\cdot C_6H_4)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{19}O_2N_4\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-nitro-anil] (S. 199) mit Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **385**, 64). Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 144°.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-methylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd

$$C_{18}H_{20}O_3N_4 = \begin{array}{c} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_6H_5)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{19}O_2N_4\cdot I$. *B.* Bei längerem Erwärmen von 1-[4-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 203) mit Methyljodid und Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **378**, 349). Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 182°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

1-Phenyl-5-[N-methyl-4-nitro-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd

$$C_{18}H_{20}O_3N_4 = \begin{array}{c} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (O_2N\cdot C_6H_4)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{19}O_2N_4\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-nitro-anil] (S. 199) mit Methyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **385**, 66). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 194° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

1-Phenyl-5-[N-äthyl-4-chlor-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{22}ON_3Cl$ =
HC————C·CH_3
(C_6H_4Cl)(C_2H_5)N·C·N(C_6H_5)·N(CH_3)(OH)
bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{21}ClN_3\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-chlor-anil] (S. 198) mit Äthyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **385**, 89). F: 172°.

1-Phenyl-5-[N-äthyl-3-brom-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{22}ON_3Br$ =
HC————C·CH_3
(C_6H_4Br)(C_2H_5)N·C·N(C_6H_5)·N(CH_3)(OH)
bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{21}BrN_3\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-brom-anil] (S. 199) und Äthyljodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 92). Krystalle. F: 118°.

1-Phenyl-5-[N-äthyl-4-brom-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{22}ON_3Br$ =
HC————C·CH_3
(C_6H_4Br)(C_2H_5)N·C·N(C_6H_5)·N(CH_3)(OH)
bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{21}BrN_3\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-brom-anil] (S. 199) und Äthyljodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 92). F: 176°.

1-[2-Nitro-phenyl]-5-äthylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{22}O_3N_4$ =
HC————C·CH_3
(C_6H_5)(C_2H_5)N·C·N($C_6H_4\cdot NO_2$)·N(CH_3)(OH)
bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{21}O_2N_4\cdot I$. *B.* Aus 1-[2-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil und Äthyljodid (MICHAELIS, *A.* **378**, 326). F: 177°.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-äthylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{22}O_3N_4$ =
HC————C·CH_3
(C_6H_5)(C_2H_5)N·C·N($C_6H_4\cdot NO_2$)·N(CH_3)(OH)
bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{21}O_2N_4\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von 1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 203) mit Äthyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **378**, 317). Rotgelbe Prismen (aus Wasser). F: 176°.

5-Propylanilino-1.2.3-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{15}H_{23}ON_3$ =
HC————C·CH_3
(C_6H_5)($C_2H_5\cdot CH_2$)N·C·N(CH_3)·N(CH_3)(OH)
bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{15}H_{22}N_3\cdot I$. *B.* Beim Kochen von 1.2.3-Trimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 190) mit Propyljodid in Alkohol (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2114). Krystalle. F: 176°.

1-[2-Nitro-phenyl]-5-propylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{24}O_3N_4$ =
HC————C·CH_3
(C_6H_5)($C_2H_5\cdot CH_2$)N·C·N($C_6H_4\cdot NO_2$)·N(CH_3)(OH)
bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{20}H_{23}O_2N_4\cdot I$. *B.* Aus 1-[2-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 203) und Propyljodid (MICHAELIS, *A.* **378**, 327). F: 168°.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-propylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{24}O_3N_4$ =
HC————C·CH_3
(C_6H_5)($C_2H_5\cdot CH_2$)N·C·N($C_6H_4\cdot NO_2$)·N(CH_3)(OH)
bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{20}H_{23}O_2N_4\cdot I$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 203) mit Propyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **378**, 317). F: 130°.

1-o-Tolyl-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{19}N_3$ =
HC————C·CH_3
(C_6H_5)(CH_3)N·C·N($C_6H_4\cdot CH_3$)·N
. *B.* Beim Erhitzen von jodwasserstoffsaurem 1-o-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 205) unter 15—20 mm Druck auf 250° (MICHAELIS, *A.* **385**, 42). — Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 67°. Kp_{15-20}: 250°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Ligroin. Löslich in Säuren.

1-o-Tolyl-5-methylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{23}ON_3$ =
HC————C·CH_3
(C_6H_5)(CH_3)N·C·N($C_6H_4\cdot CH_3$)·N(CH_3)(OH)
bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{22}N_3\cdot I$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 205) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 102). Nadeln. F: 167°.

1-Phenyl-5-[methyl-o-toluidino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{23}ON_3$ =
HC——C·CH_3
$(CH_3\cdot C_6H_4)(CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{22}N_3\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-o-tolylimid (S. 199) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 100). Nadeln (aus Wasser). F: 192°.

1-p-Tolyl-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{19}N_3$ =
HC——C·CH_3
$(C_6H_5)(CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 1-p-Tolyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (*Hptw. Bd. XXIII, S. 58*) mit 2 Mol Methylanilin auf 200° (MICHAELIS, *A.* **385**, 41). Beim Erhitzen von jodwasserstoffsaurem 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 206) auf 225—230° unter 15—20 mm Druck (M.). — Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 96°. Kp_{15-20}: 225—230°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin. Löslich in Säuren. — $C_{18}H_{19}N_3 + HCl$. Krystalle. F: 133,5°. — $2C_{18}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 189°.

1-p-Tolyl-5-methylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{23}ON_3$ =
HC——C·CH_3
$(C_6H_5)(CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{22}N_3\cdot I$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 206) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 102). Prismen. F: 175°.

1-Phenyl-5-[methyl-p-toluidino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{23}ON_3$ =
HC——C·CH_3
$(CH_3\cdot C_6H_4)(CH_3)N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{22}N_3\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-p-tolylimid (S. 200) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 100). Nadeln (aus Wasser). F: 187°.

1-Phenyl-5-acetylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{17}ON_3$ =
HC——C·CH_3
$(C_6H_5)(CH_3\cdot CO)N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Man erwärmt 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 198) mit Acetylchlorid in Chloroform und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (MICHAELIS, *A.* **385**, 32). — Nadeln (aus Ligroin). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; löslich in 10%iger Salzsäure.

1-[2-Nitro-phenyl]-5-acetylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd
HC——C·CH_3
$C_{19}H_{20}O_4N_4$ = $(C_6H_5)(CH_3\cdot CO)N\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{19}O_3N_4\cdot I$. *B.* Durch Umsetzen von 1-[2-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 203) mit Acetylchlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (MICHAELIS, *A.* **378**, 327). Hellgelbe Nadeln. F: 225°.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-acetylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd
HC——C·CH_3
$C_{19}H_{20}O_4N_4$ = $(C_6H_5)(CH_3\cdot CO)N\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{19}O_3N_4\cdot I$. *B.* Durch Umsetzen von 1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 203) mit Acetylchlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (MICHAELIS, *A.* **378**, 318). Prismen. F: 214°.

1-Phenyl-5-[N-acetyl-3-nitro-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd
HC——C·CH_3
$C_{19}H_{20}O_4N_4$ = $(O_2N\cdot C_6H_4)(CH_3\cdot CO)N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{19}H_{19}O_3N_4\cdot I$. *B.* Durch Umsetzen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-nitro-anil] (S. 199) mit Acetylchlorid in Chloroform und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 64). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 196° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

1-p-Tolyl-5-acetylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{19}H_{19}ON_3$ =
HC——C·CH_3
$(C_6H_5)(CH_3\cdot CO)N\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$. *B.* Durch Erhitzen von 1-p-Tolyl-5-acetyl-anilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (S. 626) unter 20 mm Druck (MICHAELIS, *A.* **385**, 43). — Nadeln (aus Ligroin). F: 84°. Kp_{20}: 220—230°. Löslich in organischen Lösungsmitteln und in Säuren.

1-p-Tolyl-5-acetylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{23}O_2N_3 =$
HC——————$C\cdot CH_3$
$(C_6H_5)(CH_3\cdot CO)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{20}H_{22}ON_3\cdot I$. *B.* Durch Umsetzen von 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 206) mit Acetylchlorid und Behandeln des erhaltenen Chlorids mit Kaliumjodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 102). F: 206°.

1-Phenyl-5-[acetyl-p-toluidino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{23}O_2N_3 =$
HC——————$C\cdot CH_3$
$(CH_3\cdot C_6H_4)(CH_3\cdot CO)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{20}H_{22}ON_3\cdot I$. *B.* Durch Umsetzen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-p-tolylimid mit Acetylchlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 100). F: 166°.

1-[2-Nitro-phenyl]-5-benzoylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{23}H_{18}O_3N_4 =$
HC——————$C\cdot CH_3$
$(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CO)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{N}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[2-Nitro-phenyl]-5-benzoylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (s. u.) unter 30 mm Druck auf 50—80° (MICHAELIS, *A.* **378**, 327). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol). F: 156—157°.

1-Phenyl-5-[N-benzoyl-4-chlor-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd
$C_{24}H_{22}O_2N_3Cl =$ HC——————$C\cdot CH_3$
$(C_6H_4Cl)(C_6H_5\cdot CO)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{24}H_{21}OClN_3\cdot I$. *B.* Man setzt 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-chlor-anil] (S. 198) mit Benzoylchlorid um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Kaliumjodid (MICHAELIS, *A.* **385**, 89). F: 183°.

1-[2-Nitro-phenyl]-5-benzoylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd
$C_{24}H_{22}O_4N_4 =$ HC——————$C\cdot CH_3$
$(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CO)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Chlorid entsteht aus 1-[2-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 203) und Benzoylchlorid (MICHAELIS, *A.* **378**, 327). — Chlorid $C_{24}H_{21}O_3N_4\cdot Cl$. Nädelchen (aus Chloroform + Benzol). F: 124°. — Jodid $C_{24}H_{21}O_3N_4\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 197°.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-benzoylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd
$C_{24}H_{22}O_4N_4 =$ HC——————$C\cdot CH_3$
$(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CO)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Chlorid entsteht aus 1-[3-Nitro-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 203) und Benzoylchlorid in Benzol (MICHAELIS, *A.* **378**, 318). — Chlorid. Krystalle. Zerfließt an der Luft. — Jodid $C_{24}H_{21}O_3N_4\cdot I$. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. — $2C_{24}H_{21}O_3N_4\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). F: 235°.

1-Phenyl-5-[N-benzoyl-3-nitro-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd
$C_{24}H_{22}O_4N_4 =$ HC——————$C\cdot CH_3$
$(O_2N\cdot C_6H_4)(C_6H_5\cdot CO)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{24}H_{21}O_3N_4\cdot I$. *B.* Durch Umsetzen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-nitro-anil] (S. 199) mit Benzoylchlorid in Chloroform und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid in Wasser (MICHAELIS, *A.* **385**, 64). Gelbe Krystalle. F: 178°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig.

1-p-Tolyl-5-benzoylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{24}H_{21}ON_3 =$
HC——————$C\cdot CH_3$
$(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CO)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-p-Tolyl-5-benzoylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (s. u.) unter 20 mm Druck (MICHAELIS, *A.* **385**, 43). — Blättchen. F: 114°.

1-p-Tolyl-5-benzoylanilino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{25}H_{25}O_2N_3 =$
HC——————$C\cdot CH_3$
$(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CO)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{25}H_{24}ON_3\cdot I$. *B.* Durch Umsetzen von 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (S. 206) mit Benzoylchlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Kaliumjodid-Lösung (MICHAELIS, *A.* **385**, 102). F: 147°.

1-Phenyl-5-[benzoyl-p-toluidino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd
$C_{25}H_{25}O_2N_3 =$ HC——————$C\cdot CH_3$
$(CH_3\cdot C_6H_4)(C_6H_5\cdot CO)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH)$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{25}H_{24}ON_3\cdot I$. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-p-tolyl-

imid (S. 200) mit Benzoylchlorid und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid in Wasser (MICHAELIS, *A.* **385**, 100). F: 207°.

1-Phenyl-5-[N-methyl-4-carboxy-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{17}O_2N_3$ =

$$\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (HO_2C\cdot C_6H_4)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

B. Bei längerem Erwärmen des Methylesters oder Äthylesters (s. u.) mit Natronlauge auf dem Wasserbad (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 176, 180). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und B nzol; löslich in Ammoniak, Natronlauge, Soda-Lösung und Barytwasser. — $Ba(C_{18}H_{16}O_2N_3)_2$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-Phenyl-5-[N-methyl-4-carbomethoxy-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{19}H_{19}O_2N_3$ =

$$\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-[N-methyl-4-carbomethoxy-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (s. u.) im Vakuum auf 200° (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 174). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

1-Phenyl-5-[N-methyl-4-carbäthoxy-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{20}H_{21}O_2N_3$ =

$$\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-[N-methyl-4-carbäthoxy-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid im Vakuum auf 160—180° (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 180). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105°.

1-Phenyl-5-[N-methyl-4-carbomethoxy-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{23}O_3N_3$ =

$$\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$

bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{20}H_{22}O_2N_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-carbomethoxy-anil] (S. 200) mit Methyljodid und Methanol auf 110° (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 167). Blättchen mit 3 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 102°, wasserfrei bei 202° (Zers.).

1-Phenyl-5-[N-methyl-4-carbäthoxy-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{21}H_{25}O_3N_3$ =

$$\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4)(CH_3)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$

bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{21}H_{24}O_2N_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-carbäthoxy-anil] (S. 200) mit Methyljodid auf 130° (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 179). — Krystalle mit 3 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 80°, wasserfrei bei 183°.

1-Phenyl-5-[N-äthyl-4-carbäthoxy-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{21}H_{23}O_2N_3$ =

$$\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4)(C_2H_5)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-[N-äthyl-4-carbäthoxy-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (s. u.) im Vakuum (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 180). — Nadeln. F: 95°.

1-Phenyl-5-[N-äthyl-4-carbäthoxy-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{22}H_{27}O_3N_3$ =

$$\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4)(C_2H_5)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$

bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{22}H_{26}O_2N_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-carbäthoxy-anil] (S. 200) mit Äthyljodid (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 179). Nadeln (aus Alkohol). F: 176°.

N.N'-m-Phenylen-bis-[1-phenyl-5-methylamino-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{30}H_{36}O_2N_6$ =

$$\begin{array}{l} \quad CH_3\cdot C\text{———}CH \qquad\qquad\qquad\qquad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (HO)(CH_3)\overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$

bezw. desmotrope Form. — Dijodid $C_{30}H_{34}N_6I_2$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Bis-[1-phenyl-2.3-dimethyl-Δ^3-pyrazolinyliden-(5)]-m-phenylendiamin (S. 201) mit überschüssigem Methyljodid und Alkohol (MICHAELIS, *A.* **385**, 86). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 154°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-Phenyl-5-[N-benzoyl-3-amino-anilino]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{24}H_{24}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (H_2N\cdot C_6H_4)(C_6H_5\cdot CO)N\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$

bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{24}H_{23}ON_4\cdot I$. *B.* Durch Umsetzen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[3-amino-anil] (S. 201) mit Benzoylchlorid in Benzol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wäßr.

Kaliumjodid-Lösung (MICHAELIS, *A.* **385**, 72). Krystalle (aus Alkohol). F: 218°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in Säuren. — $C_{24}H_{33}ON_4\cdot I + HCl$. Prismen. F: 222°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

1-Phenyl-5-[N-methyl-4-dimethylamino-anilino]-3-methyl-pyrazol-bis-hydroxymethylat $C_{21}H_{30}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ [(HO)(CH_3)_3N\cdot C_6H_4](CH_3)N\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot\overset{\|}{N}(CH_3)(OH) \end{array}$$

bezw. desmotrope Form. — Dijodid $C_{21}H_{28}N_4I_2$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-[4-dimethylamino-anil] (S. 202) mit überschüssigem Methyljodid und Methanol (MICHAELIS, *A.* **385**, 80). Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 205°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Phenyl-4-chlor-5-dichloramino-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8N_3Cl_3$ =

$$\begin{array}{l} ClC\text{———}C\cdot CH_3 \\ Cl_2N\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot\overset{\|}{N} \end{array}$$

(S. 313). Die freie Base wie auch ihr salzsaures Salz liefern beim Erwärmen mit Wasser 1-Phenyl-4-chlor-4.5-azi-3-methyl-Δ^2-pyrazolin

$$N\left\langle\begin{array}{l} CCl\text{———}C\cdot CH_3 \\ \overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot\overset{\|}{N} \end{array}\right.$$

(Syst. No. 3799) (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 130).

1-Phenyl-4-brom-5-[N-methyl-3(?)-brom-4-carbomethoxy-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{19}H_{17}O_2N_3Br_2$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad BrC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3Br)(CH_3)N\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot\overset{\|}{N} \end{array}$$

B. Bei längerem Erwärmen von 1-Phenyl-5-[N-methyl-4-carbomethoxy-anilino]-3-methyl-pyrazol (S. 627) mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbad (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 176). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Blättchen (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

4-Nitroso-5-methylanilino-1.3-dimethyl-pyrazol $C_{12}H_{14}ON_4$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad ON\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_6H_5)(CH_3)N\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot\overset{\|}{N} \end{array}$$

B. Durch vorsichtige Einw. von Kaliumnitrit auf eine salzsaure Lösung von 5-Methylanilino-1.3-dimethyl-pyrazol (MICHAELIS, LACHWITZ, *B.* **43**, 2114). — Dunkelgrüne Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 135°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser; löslich in Salzsäure mit roter Farbe.

1-Phenyl-4-nitroso-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol, 4-Nitroso-pseudoantipyrin $C_{17}H_{16}ON_4$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad ON\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ (C_6H_5)(CH_3)N\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot\overset{\|}{N} \end{array}$$

(S. 313). Liefert beim Behandeln mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Essigsäure 1-Phenyl-4-amino-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol (S. 648) (MICHAELIS, *A.* **385**, 27).

1-Phenyl-4-nitroso-5-[N-methyl-4-carbomethoxy-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{19}H_{18}O_3N_4$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad ON\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ (CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4)(CH_3)N\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot\overset{\|}{N} \end{array}$$

B. Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-[N-methyl-4-carbomethoxy-anilino]-3-methyl-pyrazol mit Natriumnitrit in Eisessig + wenig Salzsäure (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 175). — Hellgrüne Blättchen (aus Alkohol). F: 151°.

1-Phenyl-4-nitro-5-[N-methyl-4-carbomethoxy-anilino]-3-methyl-pyrazol $C_{19}H_{18}O_4N_4$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ (CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4)(CH_3)N\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot\overset{\|}{N} \end{array}$$

B. Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-[N-methyl-4-carbomethoxy-anilino]-3-methyl-pyrazol mit Salpetersäure (MICHAELIS, TITIUS, *A.* **397**, 175). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. ***4 (bezw. 5)-Aminomethyl-imidazol, [Imidazyl-(4 bezw. 5)-methyl]-amin*** $C_4H_7N_3$ =

$$\begin{array}{l} H_2N\cdot CH_2\cdot C\text{—}N \\ \qquad\qquad\quad \overset{\|}{HC}\cdot NH \end{array}\!\!\!>\!CH \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{l} H_2N\cdot CH_2\cdot C\cdot NH \\ \qquad\qquad\quad \overset{\|}{HC}\text{—}N \end{array}\!\!\!>\!CH.$$

B. Man kocht [Imidazyl-(4 bezw. 5)]-essigsäurehydrazid (S. 533) mit Amylnitrit und Alkohol und verseift das Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure (WINDAUS, OPITZ, *B.* **44**, 1722). Beim Erwärmen von 2-Mercapto-4(bezw. 5)-aminomethyl-imidazol (S. 677) mit wäßr. Ferrichlorid-Lösung auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* **99**, 2175; FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 233 Anm.). — $C_4H_7N_3 + 2HCl$. Prismen (aus Methanol + Äther) (W., O.); Nadeln mit 0,5 H_2O (aus Wasser)

(P.). Sintert von 236° an (W., O.); schmilzt wasserfrei bei 244—245° (korr.) (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aceton, unlöslich in Äther (W., O.). — $C_4H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. Färbt sich beim Erhitzen dunkel, ohne zu schmelzen (W., O.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_4H_7N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Enthält nach P. $1H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 210—211° (korr.) (P.), 209° (W., O.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (W., O.). — Saures Oxalat $C_4H_7N_3 + 2C_2H_2O_4$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 218° (korr.); schwer löslich in kaltem Wasser (P.). — Pikrolonat $C_4H_7N_3 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Nadeln aus Wasser). F: 273° Zers.); schwer löslich in siedendem Wasser (W., O.).

3. Amine $C_5H_9N_3$.

1. ***5 (bezw. 3)-Amino-3.4 (bezw. 4.5)-dimethyl-pyrazol*** $C_5H_9N_3$ =
$CH_3 \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $H_2N \cdot C \cdot NH \cdot N$ bezw. $CH_3 \cdot C$══$C \cdot CH_3$ / $H_2N \cdot C : N \cdot NH$.

1-Phenyl-5-amino-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{13}N_3$ = $CH_3 \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $H_2N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid, S. 224.

1-Phenyl-5-benzalamino-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{18}H_{17}N_3$ = $CH_3 \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-amino-3.4-dimethyl-pyrazol (S. 224) mit Benzaldehyd in Eisessig (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 235). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol und Äther.

2. ***4-Amino-3.5-dimethyl-pyrazol*** $C_5H_9N_3$ = $H_2N \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-3.5-dimethyl-pyrazol (S. 25) mit Zinn und Salzsäure auf 100° (MORGAN, REILLY, *Soc.* **105**, 438). — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_5H_9N_3 + 2HCl$. Farblose Krystalle (aus Wasser) oder gelbe Krystalle (aus Methanol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methanol, schwer in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

4-Benzamino-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{12}H_{13}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot N$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Benzoylchlorid und Alkali (MORGAN, REILLY, *Soc.* **105**, 438). — Krystalle (aus Alkohol). F: 290—292° (Zers.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Äther, Essigester und Benzol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-4-phthalimido-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{19}H_{15}O_2N_3$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Aus Phthalimido-acetylaceton (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 374) und Phenylhydrazin in Eisessig (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3340). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145°. Unlöslich in Natronlauge.

3. ***4 (bezw. 5)-[β-Amino-äthyl]-imidazol, Histamin*** $C_5H_9N_3$ =
$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C$—$N$ / $HC \cdot NH$ >CH bezw. $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH$ / HC—N >CH *(S. 315)*.

Literatur. W. FELDBERG, E. SCHILF, Histamin [Berlin 1930]; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 2. Aufl. [Berlin 1924], S. 199; H. H. DALE, *Bull. Johns Hopkins Hospital* **53** [1933], 297.

Vorkommen und Bildung. Histamin findet sich nach BARGER, DALE (*C.* **1911** I, 745) in der Dünndarmschleimhaut des Rindes, nach SUZUKI (*C.* **1913** I, 1042) im wäßr. Extrakt des Fleisches vom Thunfisch, nach KOCH (*J. biol. Chem.* **15**, 43) im Harn nebenschilddrüsenloser Hunde, nach ABEL, KUBOTA (*C.* **1919** III, 763) in den verschiedensten tierischen Geweben und Organen; bei den Angaben über derartige Vorkommen ist jedoch die Möglichkeit der Bildung von Histamin durch Autolyse oder bakterielle Einw. (S. 630) während der Verarbeitung der betreffenden Gewebe in Betracht zu ziehen, auch kann der ausschließlich biologische Nachweis zu Täuschungen Anlaß geben (vgl. dazu z. B. POPIELSKI, *Pflügers Arch. Physiol.* **178** [1920], 234, 255; M. GUGGENHEIM, l. c., S. 202, 343; W. FELDBERG, E. SCHILF, l. c., S. 37, 45ff.; BURCHARD, *Klin. Wchschr.* **13** [1934], 1073). Über Vorkommen von Histamin im

Mutterkorn vgl. KUTSCHER, *C.* **1910** II, 327; BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 580; *Soc.* **97**, 2593; vgl. a. FELDBERG, SCHILF, l. c., S. 37. Histamin entsteht in fast quantitativer Ausbeute bei der Zersetzung von Histidin durch Bakterien der Coli-Typhus-Gruppe (ACKERMANN, *H.* **65**, 505) in saurem Medium und bei Gegenwart von kohlenstoff- und stickstoffliefernden Substanzen (KOESSLER, HANKE, *J. biol. Chem.* **39**, 539; vgl. a. BERTHELOT, BERTRAND, *C. r.* **154**, 1644, 1826; **156**, 1027; MELLANBY, TWORT, *C.* **1912** II, 1672). Auf bakterielle Bildung aus Histidin ist auch das Auftreten von Histamin bei der Fäulnis von Sojabohnen zurückzuführen (YOSHIMURA, *Bio. Z.* **28**, 17). Über die Gewinnung von Histamin bei der Fäulnis von Histidin bezw. histidinreichen Eiweißhydrolysaten vgl. a. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 252872, 252873, 252874, 256116; *C.* **1912** II, 1758; **1913** I, 671; *Frdl.* **11**, 953, 954, 955, 956; BAYER & Co., D. R. P. 250110; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1315. — Histamin entsteht beim Erhitzen von 4(bezw. 5)-Cyanmethyl-imidazol mit Natrium und Alkohol (PYMAN, *Soc.* **99**, 679; KOESSLER, HANKE, *Am. Soc.* **40**, 1722). Aus Histidin in sehr geringer Menge beim Erhitzen auf 250—300° (EWINS, P., *Soc.* **99**, 340; vgl. a. VAN EWEYK, TENNENBAUM, *Bio. Z.* **125** [1921], 243), in etwas besserer Ausbeute beim Erhitzen mit konz. Salzsäure, 20%iger Schwefelsäure oder Kaliumdisulfat auf 265—270° (E., P.). Beim Erhitzen von N^{α}-Benzoyl-l-histidin unter vermindertem Druck auf 240° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure bei 180° (E., P., *Soc.* **99**, 344). — Zur *Darstellung* der Base aus ihren Salzen vgl. PYMAN, *Soc.* **101**, 543; GERNGROSS, *B.* **52**, 2316.

Sehr zerfließliche Tafeln (aus Chloroform). F: 86° (korr.; in geschlossener Capillare) (GERNGROSS, *H.* **108**, 58), 83—84° (korr.) (PYMAN, *Soc.* **101**, 543). Kp_{18}: 209—210° (P.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in heißem, schwer in kaltem Chloroform, fast unlöslich in Äther (P., *Soc.* **101**, 543), schwer löslich in siedendem Chloroform (GE., *B.* **52**, 2316). — Ist gegen kalte 20%ige Natronlauge und gegen heiße konzentrierte Salzsäure beständig; wird durch 7-stdg. Erwärmen mit 20%iger Natronlauge auf 100° zu 7,5% zerstört (KOESSLER, HANKE, *J. biol. Chem.* **39**, 524).

Physiologisches Verhalten. Verhalten im Organismus von Kaninchen: OEHME, *Ar. Pth.* **72**, 76; GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* **72**, 340; bei der Durchströmung der überlebenden Kaninchenleber: G., L. — Histamin verhält sich den verschiedenen Warmblütern gegenüber nicht einheitlich; im allgemeinen wirkt es bei subcutaner oder intravenöser Injektion stark giftig; minimale Dosen erzeugen bei Fleischfressern eine durch Erweiterung der Blutgefäßcapillaren und kleinen Arterien bedingte Blutdrucksenkung, größere Dosen erregen den Herzvagus und die glatte Muskulatur (KUTSCHER, *C.* **1910** II, 327; ACKERMANN, K., *Z. Biol.* **54**, 392; DALE, LAIDLAW, *J. Physiology* **41**, 318; **43**, 182; *C.* **1911** I, 579; II, 1951; vgl. ferner z. B. GUGGENHEIM, *Bio. Z.* **51**, 375; **65**, 209; EINIS, *Bio. Z.* **52**, 96; BERTHELOT, BERTRAND, *C. r.* **155**, 360; FRÖHLICH, PICK, *Ar. Pth.* **71**, 26; HANDOVSKY, P., *Ar. Pth.* **71**, 95; BAEHR, P., *Ar. Pth.* **74**, 51, 68; ANDERES, CLOETTA, *Ar. Pth.* **79**, 303; SUGIMOTO, *Ar. Pth.* **74**, 32; QUAGLIARIELLO, *Z. Biol.* **64**, 269; VANÝSEK, *Bio. Z.* **67**, 221; vgl. ferner M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 2. Aufl. [Berlin 1924], S. 215; W. FELDBERG, E. SCHILF, Histamin [Berlin 1930]; H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 459).

Analytisches. Histamin gibt (wie andere Imidazolderivate) mit p-Diazobenzolsulfonsäure in sodaalkalischer Lösung eine intensiv rote Färbung (BARGER, DALE, *Soc.* **97**, 2595; KUTSCHER, *C.* **1910** II, 327). Anwendung dieser Reaktion zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Histamin: KOESSLER, HANKE, *J. biol. Chem.* **39**, 507; H., KOE., *J. biol. Chem.* **43** [1920], 543. — Nachweis auf Grund der Kontraktion des Meerschweinchen-Uterus: DALE, LAIDLAW, *C.* **1911** I, 579; des Meerschweinchen-Darms: GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* **72**, 312. Über den biologischen Nachweis von Histamin vgl. a. W. FELDBERG, E. SCHILF, l. c., S. 24. — Bestimmung neben anderen Imidazolderivaten und Trennung von Histidin auf Grund der Löslichkeit von Histamin in Amylalkohol: KOE., H., *J. biol. Chem.* **39**, 521, 528, 534.

Salze. — $C_5H_9N_3 + HCl$. *B.* Neben 4(bezw. 5)-[β-Benzamino-äthyl]-imidazol beim Schütteln von Histamin mit Benzoylchlorid in Chloroform (GERNGROSS, *H.* **108**, 58, 62). Nadeln (aus Methanol + Äther oder aus Alkohol). F: 195° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion, leicht in Methanol, schwer in Amylalkohol, fast unlöslich in Aceton, unlöslich in Essigester. — $C_5H_9N_3 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther), Prismen (aus verd. Alkohol). F: 235° (unkorr.) (YOSHIMURA, *Bio. Z.* **28**, 18), 239° (Zers.) (ACKERMANN, *H.* **65**, 505), 246° (korr.; geringe Zers.) (G.). Leicht löslich in kaltem Methanol (A.). — $C_5H_9N_3 + HBr$. Stäbchen (aus Alkohol). F: 182—183° (korr.) (PYMAN, *Soc.* **101**, 543). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $C_5H_9N_3 + 2HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 284° (korr.; Zers.) (EWINS, P., *Soc.* **99**, 342; P., *Soc.* **99**, 679). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol (E., P.). — $C_5H_9N_3 + 2HNO_3$. Tafeln (aus Methanol + Äther oder aus verd. Alkohol). F: 150—151° (korr.) (G.). Leicht löslich in Wasser und Methanol, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester. — $C_5H_9N_3 + 2H_3PO_4$. Prismen (aus Wasser). F: 132—133° (korr.) (P., *Soc.* **101**, 543). Löslich in ca. 4 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich

in heißem Wasser. — Chloroaurat $C_5H_9N_3 + 2HCl + 2AuCl_3$. F: 200—210° (Zers.) (ACKERMANN, *H.* **65**, 507). Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. — $3C_5H_9N_3 + 2H_3PO_4 + 24WO_3$. Rhomboeder und Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). Löslichkeit in Wasser, Alkohol, reinem und wäßrigem Aceton: DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 16, 22. — $C_5H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrote Krystalle. Schwärzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen (ACKERMANN, *H.* **65**, 506; YOSH., *Bio. Z.* **28**, 19). Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (A.). — Pikrate $C_5H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 233—234° (EWINS, PYMAN, *Soc.* **99**, 341). — $C_5H_9N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 238° bis 242° (korr.; Zers.) (P., *Soc.* **99**, 679). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther (YOSHIMURA, *Bio. Z.* **28**, 19). — Pikrolonat. F: 262—264° (E., P., *Soc.* **99**, 344).

1-Methyl-4-[β-amino-äthyl]-imidazol $C_6H_{11}N_3$ =
$H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C$——N
‖ ⟩CH.
$HC\cdot N(CH_3)$
B. Als Hauptprodukt bei der Reduktion von 1-Methyl-4-cyanmethyl-imidazol mit Natrium und Alkohol (PYMAN, *Soc.* **99**, 2181). — $C_6H_{11}N_3 + 2HCl$. Hygroskopische Prismen (aus Alkohol). F: 204—206° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Pikrat $C_6H_{11}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 217° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Methyl-5-[β-amino-äthyl]-imidazol $C_6H_{11}N_3$ =
$H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CH_3)$
‖ ⟩CH.
HC—— N
B. Bei der Reduktion von 1-Methyl-5-cyanmethyl-imidazol mit Natrium und Alkohol (PYMAN, *Soc.* **99**, 2182). — Pikrat $C_6H_{11}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 201° (korr.).

4 (bezw. 5)-[β-(4-Oxy-β-phenäthylamino)-äthyl]-imidazol $C_{13}H_{17}ON_3$ =
$HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C$—N
‖ ⟩CH bezw.
HC·NH
$HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$
‖ ⟩CH. *B.* Beim Erhitzen von Histamin mit
HC—N
1[2]-Chlor-4-oxy-1-äthyl-benzol in Methanol im Rohr auf 100° (GERNGROSS, *B.* **52**, 2316). — Tafeln (aus Alkohol + Petroläther), mikroskopische Prismen. F: 157° (korr.). Leicht löslich in Aceton, löslich in siedendem Essigester, sehr schwer löslich in Äther. Löslich in ca. 6 Tln. siedendem Alkohol. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Reagiert stark alkalisch. Gibt mit MILLONschem Reagens sowie mit p-Diazobenzolsulfonsäure in alkal. Lösung eine rote Färbung. — Monohydrochlorid. Plättchen. F: 195° (korr.). Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion, in Alkohol schwerer löslich als das Dihydrochlorid. Schmeckt bitter. — $C_{13}H_{17}ON_3 + 2HCl$. Schwach hygroskopische Stäbchen (aus chlorwasserstoffhaltigem Alkohol). F: 202° bis 203° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Methanol, fast unlöslich in Aceton und Essigester. Schmeckt bitter. Gibt in konz. Lösung mit Eisenchlorid eine braungrünliche Färbung. — Pikrat $C_{13}H_{17}ON_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln (aus Eisessig oder Amylalkohol). F: 203,5° (korr.). Löslich in ca. 120 Tln. heißem Alkohol, 60 Tln. siedendem Methanol oder 30 Tln. siedendem Aceton; löslich in heißem Eisessig, ziemlich schwer löslich in Amylalkohol und Amylacetat.

4 (bezw. 5)-[β-Benzamino-äthyl]-imidazol $C_{12}H_{13}ON_3$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C$—N
‖ ⟩CH bezw.
HC·NH
$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$
‖ ⟩CH. *B.* Beim
HC—N
Behandeln von Histamin mit Benzoylchlorid in Chloroform (GERNGROSS, *H.* **108**, 58; D.R.P. 282491; *C.* **1915** I, 584; *Frdl.* **12**, 88) oder besser in verd. Natronlauge unter Eiskühlung (G., *H.* **108**, 60). — Prismen und Platten (aus Wasser oder Alkohol). F: 148° (korr.). Sehr leicht löslich in Methanol, ziemlich leicht in Alkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Aceton und Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther; löslich in ca. 20 Tln. siedendem Wasser. Leicht löslich in Salzsäure. — Spaltet erst bei mehrstündigem Kochen mit 20%iger Salzsäure Benzoesäure ab. — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in sodaalkalischer Lösung eine rote Färbung. — $C_{12}H_{13}ON_3 + HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser und Methanol, leicht in Alkohol, fast unlöslich in Essigester und Aceton. — Benzoat $C_{12}H_{13}ON_3 + C_7H_6O_2$. Nadeln (aus Essigester). F: 105—106° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwerer in Aceton und Essigester, unlöslich in Äther.

1-Benzoyl-4 (bezw. 5)-[β-benzamino-äthyl]-imidazol $C_{19}H_{17}O_2N_3$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C$————N
‖ ⟩CH bezw.
$HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5)$
$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot C_6H_5)$
‖ ⟩CH. *B.* Beim Schütteln von 4(bezw. 5)-[β-Benz-
HC————N
amino-äthyl]-imidazol mit Benzoylchlorid in Benzol (GERNGROSS, *H.* **108**, 61). — Platten

(aus Alkohol + Petroläther). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigester und Benzol, schwerer in Äther, fast unlöslich in Petroläther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Geht beim Aufbewahren an der Luft in das Benzoat des 4(bezw. 5)-[β-Benzamino-äthyl]-imidazols über. Beim Behandeln mit 0,1 n-Salzsäure entsteht 4(bezw. 5)-[β-Benzamino-äthyl]-imidazol. — Kuppelt nicht mit p-Diazobenzolsulfonsäure.

4(bezw. 5) - [β - Glycylamino - äthyl] - imidazol $C_7H_{12}ON_4$ =
$H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C$—N>CH / $HC\cdot NH$ bezw. $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$>CH. / HC—N
B. Beim Behandeln von Histamin mit Chloracetylchlorid in verd. Natronlauge uud Erwärmen des Reaktionsproduktes mit 20%igem Ammoniak (GUGGENHEIM, *Bio. Z.* **51**, 374; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 281912; *C.* **1915** I, 408; *Frdl.* **12**, 786). — Gelblicher Sirup. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Reagiert stark alkalisch. — Wird nach intravenöser Eingabe im Harn von Kaninchen anscheinend unverändert ausgeschieden (GU., LÖFFLER, *Bio. Z.* **72**, 343, 347). Pharmakologisches Verhalten: GU. — $C_7H_{12}ON_4 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 250° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. — $C_7H_{12}ON_4 + 2HCl + 2AuCl_3$. Orangefarbene Krystalle. Schmilzt gegen 215° (unkorr.; Zers.) (GU.). — Pikrat. Krystalle. F: 211—212° (unkorr.; Zers.) (GU.).

4. ***5 (bezw. 4) - Methyl - 4 (bezw. 5) - aminomethyl - imidazol*** $C_5H_9N_3$ =
$H_2N\cdot CH_2\cdot C$—N>CH / $CH_3\cdot C\cdot NH$ bezw. $H_2N\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$>CH. / $CH_3\cdot C$—N
B. Beim Behandeln einer methylalkoholischen Lösung von 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-chlormethyl-imidazol mit konz. Ammoniak bei 0° (EWINS, *Soc.* **99**, 2059). — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in sodaalkalischer Lösung eine rote Färbung. — Hydrochlorid. Prismen (aus Alkohol). F: 233° bis 234°. — Pikrat $C_5H_9N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 216—217°.

5(bezw. 4) - Methyl - 4(bezw. 5) - methylaminomethyl - imidazol $C_6H_{11}N_3$ =
$CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot C$—N>CH / $CH_3\cdot C\cdot NH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$>CH. / $CH_3\cdot C$—N
B. Aus 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-chlormethyl-imidazol und Methylamin in verd. Methanol bei 0° (EWINS, *Soc.* **99**, 2058). — $C_6H_{11}N_3 + 2HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 246—247°. — Pikrat $C_6H_{11}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 222°.

5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-anilinomethyl-imidazol $C_{11}H_{13}N_3$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C$—N>CH / $CH_3\cdot C\cdot NH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$>CH. / $CH_3\cdot C$—N
B. Beim Umsetzen von salzsaurem 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-chlormethyl-imidazol mit 2 Mol Anilin in Methanol zuerst in der Kälte, dann in der Siedehitze (GERNGROSS, *B.* **52**, 2309; D.R.P. 278884; *C.* **1914** II, 1081; *Frdl.* **12**, 790). Beim Kochen von 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-phenyliminomethyl-imidazol (S. 233) mit Natrium und Amylalkohol in einer Wasserstoff-Atmosphäre (G., *B.* **52**, 2307; D.R.P. 276541; *C.* **1914** II, 446; *Frdl.* **12**, 789). — Platten (aus verd. Alkohol oder wäßr. Pyridin). F: 184° (korr.) (G., *B.* **52**, 2310). Leicht löslich in warmem Pyridin, schwerer in Äther, sehr schwer löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin; löslich in ca. 7 Tln. siedendem Alkohol und in ca. 20 Tln. siedendem Aceton; die Lösungen reagieren stark alkalisch; sehr leicht löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalien (G., *B.* **52**, 2308). — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in sodaalkalischer Lösung eine blutrote Färbung. — $C_{11}H_{13}N_3 + 2HCl$. Plättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser). F: 201° (korr.) (G., *B.* **52**, 2307). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methanol, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Wird an der Luft grün.

5(bezw. 4) - Methyl - 4(bezw. 5) - β - phenäthylaminomethyl - imidazol $C_{13}H_{17}N_3$ =
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C$—N>CH / $CH_3\cdot C\cdot NH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$>CH. / $CH_3\cdot C$—N
B. Man fügt eine methylalkoholische Lösung von salzsaurem 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-chlormethyl-imidazol bei 1° langsam zu einer wäßrig-methylalkoholischen Lösung von etwas mehr als 3 Mol β-Phenäthylamin und erhitzt die Reaktionsflüssigkeit nach einigem Aufbewahren auf dem Wasserbad (GERNGROSS, *B.* **52**, 2311). — $C_{13}H_{17}N_3 + 2HCl$. Etwas hygroskopische Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 254° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol und 96%igem Alkohol, sehr schwer löslich in Aceton und absol. Alkohol. — $C_{13}H_{17}N_3 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 215° (korr.). Sehr leicht löslich in Methanol, löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{17}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Tafeln (aus Oxalsäurediäthylester), Prismen (aus Aceton). F: 211° (korr.). Leicht löslich in Eisessig und Oxalsäurediäthylester, schwer in Methanol, Alkohol und Essigester, unlöslich in Wasser und Tetrachlorkohlenstoff; löslich in 60—70 Tln. siedendem Aceton.

5(bezw. 4) - Methyl - 4(bezw. 5) - benzoylanilinomethyl - imidazol $C_{18}H_{17}ON_3 =$
$C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C$—N$\diagdown$CH bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\diagdown$CH.
$CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\diagup$ $CH_3\cdot \overset{\|}{C}$—N$\diagup$
B. Beim Behandeln von 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-anilinomethyl-imidazol mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge unter Eiskühlung (GERNGROSS, *B.* **52**, 2308). — Prismen (aus Essigester), Platten (aus verd. Alkohol). F: 206° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Äther, leichter in Aceton und warmem Chloroform, sehr leicht in Methanol. Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in Alkalien. Die Lösungen reagieren stark alkalisch. — Spaltet erst bei längerem Erhitzen mit 20%iger Salzsäure Benzoesäure ab. — Kuppelt nicht mit p-Diazobenzolsulfonsäure. — Hydrochlorid. Prismen (aus Salzsäure). F: 235° (korr.).

5(bezw. 4) - Methyl-4(bezw. 5) - [(4-amino - anilino) - methyl] - imidazol $C_{11}H_{14}N_4 =$
$H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C$—N$\diagdown$CH bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\diagdown$CH.
$CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\diagup$ $CH_3\cdot \overset{\|}{C}$—N$\diagup$
B. Beim Behandeln von salzsaurem 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-chlormethyl-imidazol mit p-Phenylendiamin in Methanol zuerst unter starker Kühlung, zum Schluß unter Erhitzen (GERNGROSS, *B.* **52**, 2314). — $C_{11}H_{14}N_4 + 3HCl$. Hygroskopische Tafeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 257° (Zers.). Unlöslich in Benzol und Essigester, schwer löslich in absol. Alkohol und Isoamylalkohol, leichter in Methanol, sehr leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem Alkohol. Sehr leicht löslich in konz. Salzsäure. — Pikrat $C_{11}H_{14}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) oder rote Tafeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 219—220° (korr.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in heißem Methanol, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Essigester, unlöslich in Äther; löslich in ca. 60 Tln. heißem Wasser.

N.N-Bis-{[5(bezw. 4)-methyl-imidazyl-(4bezw. 5)]-methyl}-anilin $C_{16}H_{19}N_5 =$
HC$\diagup$N—$C\cdot CH_2$—$N(C_6H_5)$—$CH_2\cdot C$—N$\diagdown$CH bezw. HC$\diagup$NH$\cdot C\cdot CH_2$—$N(C_6H_5)$—$CH_2\cdot C\cdot NH\diagdown$CH.
$\diagdown NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$ $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\diagup$ $\diagdown N$—$\overset{\|}{C}\cdot CH_3$ $CH_3\cdot \overset{\|}{C}$—N$\diagup$
B. Beim Behandeln von salzsaurem 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-chlormethyl-imidazol mit 1 Mol Anilin in Methanol zuerst unter starker Kühlung, zum Schluß in der Siedehitze (GERNGROSS, *B.* **52**, 2310). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 199—200° (korr.). Unlöslich in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Xylol und Ligroin, sehr schwer löslich in Aceton, Essigester, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Methanol mit stark alkalischer Reaktion. Löslich in ca. 35 Tln. siedendem Alkohol. Leicht löslich in Essigsäure, unlöslich in Natronlauge. — Wird durch Benzoylchlorid und Natronlauge in der Kälte nicht verändert. — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in sodaalkalischer Lösung eine blutrote Färbung.

N.N-Bis-{[5(bezw. 4)-methyl-imidazyl-(4bezw. 5)]-methyl}-β-phenäthylamin
$C_{18}H_{23}N_5 =$ HC$\diagup$N—$C\cdot CH_2$—$N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)$—$CH_2\cdot C$—N$\diagdown$CH bezw.
$\diagdown NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$ $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\diagup$
HC$\diagup$NH$\cdot C\cdot CH_2$—$N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)$—$CH_2\cdot C\cdot NH\diagdown$CH.
$\diagdown N$—$\overset{\|}{C}\cdot CH_3$ $CH_3\cdot \overset{\|}{C}$—N$\diagup$
B. Beim Behandeln von salzsaurem 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-chlormethyl-imidazol mit 2 Mol β-Phenäthylamin in Methanol zuerst unter starker Kühlung, zum Schluß unter Erhitzen (GERNGROSS, *B.* **52**, 2313). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Ist stark hygroskopisch. — Chloroplatinat $2C_{18}H_{23}N_5 + 6HCl + 3PtCl_4$. Hygroskopische Platten. Schwärzt sich oberhalb 200°; ist bei 270° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Aceton, löslich in siedendem Wasser unter teilweiser Zersetzung. — Pikrat $C_{18}H_{23}N_5 + 3C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Eisessig), Tafeln (aus Aceton + Alkohol). F: 176° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Pyridin, schwer in Methanol, Alkohol, Amylalkohol, Amylacetat und Essigester, unlöslich in Äther, Chloroform und Ligroin; löslich in ca. 10 Tln. siedendem Aceton.

4. 4(bezw. 5) - Methyl - 5(bezw. 4) - [β - amino - äthyl] - imidazol $C_6H_{11}N_3 =$
$CH_3\cdot C$—N$\diagdown$CH bezw. $CH_3\cdot C\cdot NH\diagdown$CH.
$H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\diagup$ $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}$—N$\diagup$
B. Bei der Reduktion von 4(bezw. 5) - Methyl - 5(bezw. 4) - cyanmethyl - imidazol mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze (EWINS, *Soc.* **99**, 2057). — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in alkal. Lösung eine rotgelbe Färbung. — $C_6H_{11}N_3 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 231—232°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Wasser und Methanol. — $C_6H_{11}N_3 + 2HBr$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 212°. — Pikrat $C_6H_{11}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle.

5. **4 (bezw. 5) - [γ - Amino - butyl] - imidazol** $C_7H_{13}N_3$ = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{-\!\!-}N{\gt}CH$ / $HC\cdot NH$ bezw. $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH{\gt}CH$ / $HC{-\!\!-}N$. *B.* Aus dem Oxim des 4(bezw. 5)-[γ-Oxo-butyl]-imidazols (S. 237) beim Behandeln mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (PYMAN, *Soc.* **99**, 2177). — Pikrat $C_7H_{13}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 247° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

2. Monoamine $C_nH_{2n-5}N_3$.

2-Amino-3-α-pyrrolidyl-pyridin, 2-[2-Amino-pyridyl-(3)]-pyrrolidin, Py 2-Amino-nornicotin $C_9H_{13}N_3$, Formel I.

I. (Pyridinring mit $\cdot NH_2$ und $\cdot HC\cdot NH\cdot CH_2$; $H_2C{-\!\!-}CH_2$) II. (Pyridinring mit $\cdot NH_2$ und $\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH_2$; $H_2C{-\!\!-}CH_2$)

2-Amino-3-[N-methyl-α-pyrrolidyl]-pyridin, 1-Methyl-2-[2-amino-pyridyl-(3)]-pyrrolidin, Py 2-Amino-nicotin $C_{10}H_{15}N_3$, Formel II. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, KIRSSANOW, *B.* **57** [1924], 1163; Ж. **56** [1925], 157. — *B.* Beim Erhitzen von Nicotin mit Natriumamid in Toluol auf 120—150° (TSCH., BUCHOLZ, Ж. **50**, 549; *C.* **1923** III, 1023). — Tafeln (aus Ligroin). F: 124—125° (TSCH., B.). Kp_{14}: 130—135° (TSCH., B.). Schwer löslich in Wasser (TSCH., K.), leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Säuren (TSCH., B.). — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung Py 2-Oxy-nicotin (S. 108) (TSCH., B.). — Salze: TSCH., B. $C_{10}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rote Prismen. Wird bei 80° wasserfrei und schmilzt dann bei 244—245°. — Pikrat $C_{10}H_{15}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 223—225° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

3. Monoamine $C_nH_{2n-7}N_3$.

1. Amine $C_7H_7N_3$.

1. *2-Amino-benzimidazol (N.N'-o-Phenylen-guanidin)* $C_7H_7N_3$ = $C_6H_4{\lt}^{N}_{NH}{\gt}C\cdot NH_2$ ist desmotrop mit Benzimidazolon-imid, S. 240.

2-[3-Nitro-benzalamino]-benzimidazol, N.N'-o-Phenylen-N''-[3-nitro-benzal]-guanidin $C_{14}H_{10}O_2N_4 = C_6H_4{\lt}^{N}_{NH}{\gt}C\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus N.N'-o-Phenylen-guanidin und 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (PELLIZZARI, GAITER, *G.* **48**, II, 176). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in kalten Säuren und in Alkalilauge.

2-[3-Nitro-benzalamino]-benzimidazol-carbonsäure-(1)-iminoäthyläther, N.N'-o-Phenylen-N''-[3-nitro-benzal]-guanidin-N-carbonsäureiminoäthyläther $C_{17}H_{15}O_3N_5 = C_6H_4{\lt}^{N}_{N[C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5]}{\gt}C\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus N.N'-o-Phenylen-guanidin-N-carbonsäure-iminoäthyläther und 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (PELLIZZARI, GAITER, *G.* **48** II, 180). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. Löslich in verd. Salzsäure.

2-[3-Nitro-benzalamino]-benzimidazol-carbonsäure-(1)-nitril, N.N'-o-Phenylen-N''-[3-nitro-benzal]-N-cyan-guanidin $C_{15}H_9O_2N_5$ = $C_6H_4{\lt}^{N}_{N(CN)}{\gt}C\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus N.N'-o-Phenylen-N-cyan-guanidin und 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (PELLIZZARI, GAITER, *G.* **48** II, 178). — Gelb, krystallinisch. Zersetzt sich gegen 285—290°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

2. *5 (bezw. 6)-Amino-benzimidazol* $C_7H_7N_3$, Formel III bezw. IV.

III. $H_2N\cdot C_6H_3{\lt}^{N}_{NH}{\gt}CH$ IV. $H_2N\cdot C_6H_3{\lt}^{NH}_{N}{\gt}CH$

1-[2-Oxy-3-carboxy-phenyl]-5-amino-benzimidazol, 3-[5-Amino-benzimidazyl-(1)]-salicylsäure $C_{14}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von (nicht näher beschriebener) 2-Oxy-2'.4'-diamino-diphenylamin-carbonsäure-(3) mit

$H_2N\cdot C_6H_3{\lt}^{N}_{N[C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]}{\gt}CH$

Ameisensäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer verdünnter Salzsäure (BAYER & Co., D.R.P. 272437; *C.* **1914** I, 1472; *Frdl.* **11**, 397). — Amorph. Sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in Mineralsäuren, Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

1-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-5-amino-benzimidazol, 6-[5-Amino-benzimidazyl-(1)]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von (nicht näher beschriebener) 6-[2.4-Diamino-anilino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Ameisensäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer Mineralsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 252575; *C.* **1912** II, 1706; *Frdl.* **11**, 430). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: H. F.

$H_2N\cdot C_6H_3<{}^{N}_{N[C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H]}>CH$

2. Amine $C_8H_9N_3$.

1. ***5(bezw. 6)-Amino-2-methyl-benzimidazol*** $C_8H_9N_3$, Formel I bezw. II (vgl. a. No. 2).

I. $H_2N\cdot C_6H_3<{}^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$ II. $H_2N\cdot C_6H_3<{}^{NH}_{N}>C\cdot CH_3$

5 (bezw. 6) - [4 - Oxy - anilino] - 2 - methyl - benzimidazol $C_{14}H_{13}ON_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3<{}^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation eines Gemisches von 5(bezw. 6)-Amino-2-methyl-benzimidazol und Phenol mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung und Reduktion des entstandenen Indophenols mit Natriumsulfid (AGFA, D.R.P. 248091; *C.* **1912** II, 212; *Frdl.* **11**, 260). — Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Alkohol, verd. Natronlauge und heißer verdünnter Salzsäure. — Die alkal. Lösung färbt sich an der Luft blauviolett.

5 (bezw. 6) - [4 - Oxy - 3 - methyl - anilino] - 2 - methyl - benzimidazol $C_{15}H_{15}ON_3 = (HO)(CH_3)C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3<{}^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (AGFA, D.R.P. 248091; *C.* **1912** II, 212; *Frdl.* **11**, 260). — Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Alkohol und heißer verdünnter Salzsäure. — Die alkal. Lösung färbt sich an der Luft rotviolett.

5 (bezw. 6) - Acetamino - 2 - methyl - benzimidazol $C_{10}H_{11}ON_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<{}^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.4-Tris-acetamino-benzol auf seinen Schmelzpunkt (KYM, D.R.P. 288190; *C.* **1915** II, 1268; *Frdl.* **12**, 137). — F: 248°. — Kondensiert sich mit 4-Nitro-benzaldehyd bei 180—250° zu 5(bezw. 6)-Acetamino-2-[4-nitro-styryl]-benzimidazol.

1 - [4 - Oxy - 5 - sulfo - 3 - carboxy - phenyl] - 5 - amino - 2 - methyl - benzimidazol, 5- [5 - Amino - 2-methyl-benzimidazyl-(1)]-salicylsäure-sulfonsäure-(3) $C_{15}H_{13}O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von (nicht näher beschriebener) 4-Oxy-2'.4'-diamino-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(5) mit Essigsäureanhydrid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer verdünnter Salzsäure (BAYER & Co., D.R.P. 272437; *C.* **1914** I, 1472; *Frdl.* **11**, 398). — Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

$H_2N\cdot C_6H_3<{}^{N}_{N[C_6H_2(OH)(CO_2H)\cdot SO_3H]}>C\cdot CH_3$

4.6 (bezw. 5.7) - Dinitro - 5 (bezw. 6) - methylamino - 2 - methyl - benzimidazol $C_9H_9O_4N_5$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Chlor-4.6(bezw. 5.7)-dinitro-2-methyl-benzimidazol mit Methylamin und Natriumacetat in Alkohol im Rohr (MARON, D.R.P. 282375; *C.* **1915** I, 581; *Frdl.* **12**, 136). — Braunrote Krystalle. F: 210°. Schwer löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in verd. Salzsäure mit grüngelber, in Natronlauge mit braunroter Farbe.

III. $CH_3\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_2<{}^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$ IV. $CH_3\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_2<{}^{NH}_{N}>C\cdot CH_3$

4.6 (bezw. 5.7) - Dinitro - 5(bezw. 6) - dimethylamino - 2 - methyl - benzimidazol $C_{10}H_{11}O_4N_5 = (CH_3)_2N\cdot C_6H(NO_2)_2<{}^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (MARON, D.R.P. 282375; *C.* **1915** I, 581; *Frdl.* **12**, 136). — Orangerote Krystalle. F: 170—171°.

4.6 (bezw. 5.7) - Dinitro-5 (bezw. 6) - [2 - oxy - anilino] - 2 - methyl - benzimidazol $C_{14}H_{11}O_5N_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\overset{N}{\underset{NH}{}}}{\gg}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5(bezw. 6)-Chlor-4.6(bezw. 5.7)-dinitro-2-methyl-benzimidazol mit 2-Amino-phenol und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (Maron, D. R. P. 282375; *C.* **1915** I, 581; *Frdl.* **12**, 136). — Bronzefarben, krystallinisch. F: 227—228°. Schwer löslich in Wasser, Ligroin, Benzol und Alkohol.

2.2'-Bis-{[4.6 (bezw. 5.7)-dinitro-2-methyl-benzimidazyl-(5 bezw. 6)]-amino}-diphenyldisulfid $C_{28}H_{20}O_8N_{10}S_2 = \left[CH_3\cdot C{<}{\overset{N}{\underset{NH}{}}}{>}C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S-\right]_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Maron, D. R. P. 282375; *C.* **1915** I, 581; *Frdl.* **12**, 136). — Rot. F: 195—197°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol. Löst sich in Natronlauge mit braunvioletter, in Natriumsulfid-Lösung mit rotvioletter Farbe.

4.6 (bezw. 5.7) - Dinitro - 5 (bezw. 6) - [4 - oxy - anilino] - 2 - methyl - benzimidazol $C_{14}H_{11}O_5N_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\overset{N}{\underset{NH}{}}}{\gg}C\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (Maron, D.R.P. 282375; *C.* **1915** I, 581; *Frdl.* **12**, 135). — Rote Krystalle. F: 190—192°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun, die Lösung in Natronlauge ist zunächst braunviolett, dann gelbbraun.

4.6 (bezw. 5.7) - Dinitro-5 (bezw. 6) - [2-carboxy -anilino]-2-methyl-benzimidazol, N - [4.6 (bezw. 5.7) - Dinitro - 2 - methyl - benzimidazyl - (5 bezw. 6)] - anthranilsäure $C_{15}H_{11}O_6N_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\overset{N}{\underset{NH}{}}}{\gg}C\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (Maron, D.R.P. 282375; *C.* **1915** I, 581; *Frdl.* **12**, 136). — Schwer löslich in warmem Alkohol. Leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

4.6 (bezw. 5.7) - Dinitro - 5 (bezw. 6) - [4 - sulfo - anilino] - 2 - methyl- benzimidazol, N - [4.6 (bezw. 5.7) - Dinitro - 2 - methyl - benzimidazyl - (5 bezw. 6)] - sulfanilsäure $C_{14}H_{11}O_7N_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\overset{N}{\underset{NH}{}}}{\gg}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Chlor-4.6(bezw. 5.7)-dinitro-2-methyl-benzimidazol mit Sulfanilsäure und Natriumacetat in Alkohol (Maron, D. R. P. 282375; *C.* **1915** I, 581; *Frdl.* **12**, 136). — Orangefarbenes Krystallpulver. Löslich in Soda-Lösung mit gelbroter Farbe.

4.6 (bezw. 5.7) - Dinitro-5 (bezw. 6) - [4 - amino - anilino] - 2 - methyl- benzimidazol $C_{14}H_{12}O_4N_6 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{\overset{N}{\underset{NH}{}}}{\gg}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5(bezw. 6)-Chlor-4.6(bezw. 5.7)-dinitro-2-methyl-benzimidazol mit p-Phenylendiamin und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (Maron, D. R. P. 282375; *C.* **1915** I, 581; *Frdl.* **12**, 135). — Dunkelviolette Krystalle. F: 246—247°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Wasser, löslich in Pyridin, unlöslich in Ligroin und Äther.

2. *Derivate des 4 (bezw. 7) - Amino - 2 - methyl - benzimidazols oder des 5 (bezw. 6)-Amino-2-methyl-benzimidazols* $C_8H_9N_3$.

5 (bezw. 6) - Chlor-6 (bezw. 5) - nitro-4 (bezw. 7) - amino - 2 - methyl - benzimidazol oder 6 (bezw. 5) - Chlor - 7 (bezw. 4) - nitro - 5 (bezw. 6) - amino - 2 - methyl-benzimidazol $C_8H_7O_2N_4Cl$, Formel I bezw. II oder III bezw. IV. *B.* Neben der folgenden Verbindung bei

I. II. III. IV.

der Reduktion von 5(bezw. 6)-Chlor-4.6(bezw. 5.7)-dinitro-2-methyl-benzimidazol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (Maron, D.R.P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 134). — F: 176—177°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol.

6 (bezw. 5) - Chlor - 7 (bezw. 4) - nitro - 5 (bezw. 6) - amino - 2 - methyl- benzimidazol oder 5 (bezw. 6) - Chlor - 6 (bezw. 5) - nitro - 4 (bezw. 7)-amino-2-methyl - benzimidazol $C_8H_7O_2N_4Cl$, Formel III bezw. IV oder I bezw. II. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — F: 219° (Maron, D.R.P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 134). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (M.).

3. *Derivate des 4 (bezw. 7) - Amino - 5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazols oder des 6 (bezw. 5)-Amino-5 (bezw. 6)-methyl-benzimidazols* $C_8H_9N_3$.

6 (bezw. 5) - Nitro - 4 (bezw. 7) - amino - 5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol oder **4 (bezw. 7) - Nitro - 6 (bezw. 5) - amino - 5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol** $C_8H_8O_2N_4$, Formel I bezw. II oder III bezw. IV. *B.* Neben der folgenden Verbindung beim Einleiten

I. II. III. IV.

von Schwefelwasserstoff in eine warme Lösung von 4.6(bezw. 5.7)-Dinitro-5(bezw. 6)-methyl-benzimidazol in alkoholisch-wäßrigem Ammoniak (MARON, D.R.P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 133). — F: 127—128°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und in Säuren.

4 (bezw. 7) - Nitro - 6 (bezw. 5) - amino - 5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol oder **6 (bezw. 5) - Nitro - 4 (bezw. 7) - amino - 5 (bezw. 6) - methyl - benzimidazol** $C_8H_8O_2N_4$, Formel III bezw. IV oder I bezw. II. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — F: 163—164° (MARON, D.R.P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 134). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in Säuren (M.).

3. Amine $C_9H_{11}N_3$.

1. ***5 (bezw. 6)-[β-Amino-äthyl]-benzimidazol*** $C_9H_{11}N_3$, Formel V bezw. VI. *B.* Bei aufeinanderfolgendem Kochen von (nicht näher beschriebenem) 3-Amino-4-formamino-

V. $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>CH$ VI. $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>CH$

1-[β-acetamino-äthyl]-benzol mit Eisessig und konz. Salzsäure (MARON, D.R.P. 294085; *C.* **1916** II, 706; *Frdl.* **13**, 905). — Wirkt blutdrucksteigernd.

2. ***6 (bezw. 5) - Amino - 2.5 (bezw. 2.6) - dimethyl - benzimidazol*** $C_9H_{11}N_3$, Formel VII bezw. VIII (vgl. a. No. 3). *B.* Beim Kochen von 6(bezw. 5)-Nitro-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol mit Eisenpulver in Essigsäure (MARON, SALZBERG, *B.* **44**, 3000, 3003). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser), die bei 85° schmelzen. Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, Aceton und heißem Wasser. Leicht löslich in kalten Säuren und warmer Alkalilauge. — Hydrochlorid. Schmilzt noch nicht bei 296°. Leicht löslich in Wasser und konz. Salzsäure.

VII. VIII.

6 (bezw. 5) - Acetamino - 2.5 (bezw. 2.6) - dimethyl - benzimidazol $C_{11}H_{13}ON_3 = CH_3.CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf 6(bezw. 5)-Amino-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol in Benzol (MARON, SALZBERG, *B.* **44**, 3000, 3003). Beim Erhitzen von 5-Amino-2.4-bis-acetamino-toluol auf 250° (M., S.). — Nadeln (aus Wasser). F: 263—264°. Unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol, schwer in warmem Chloroform, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und in Säuren.

3. ***Derivate des 4 (bezw. 7) - Amino - 2.5 (bezw. 2.6) - dimethyl - benzimidazols oder des 6 (bezw. 5) - Amino - 2.5 (bezw. 2.6) - dimethyl-benzimidazols*** $C_9H_{11}N_3$.

6 (bezw. 5) - Nitro - 4 (bezw. 7) - amino - 2.5 (bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol oder **4 (bezw. 7)-Nitro-6 (bezw. 5)-amino-2.5 (bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol** $C_9H_{10}O_2N_4$, Formel IX bezw. X oder XI bezw. XII. *B.* Neben der folgenden Verbindung beim Einleiten

IX. X. XI. XII.

von Schwefelwasserstoff in eine warme Lösung von 4.6(bezw. 5.7)-Dinitro-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol in alkoholisch-wäßrigem Ammoniak (MARON, D.R.P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 133). — F: 192—193°. Löslich in Benzol und warmem Alkohol.

4 (bezw. 7) - Nitro - 6 (bezw. 5) - amino - 2.5 (bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol oder **6 (bezw. 5)-Nitro-4 (bezw. 7)-amino-2.5 (bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol** $C_9H_{10}O_2N_4$, Formel XI bezw. XII oder IX bezw. X. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — F: 207—208° (MARON, D.R.P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 133). Unlöslich in Benzol, löslich in warmem Alkohol (M.).

4. **2-Methyl-5(bezw.6)-[β-amino-äthyl]-benzimidazol** $C_{10}H_{13}N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Bei aufeinanderfolgendem Kochen von 3-Amino-4-acetamino-1-[β-acetamino-

I. $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3<{N \atop NH}>C\cdot CH_3$ II. $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3<{NH \atop N}>C\cdot CH_3$

äthyl]-benzol mit Eisessig und konz. Salzsäure (MARON, D.R.P. 294085; *C.* **1916** II, 706; *Frdl.* **13**, 905). — Wirkt blutdrucksteigernd. — Hydrochlorid. F: 299—300°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Benzol.

4. Monoamine $C_nH_{2n-9}N_3$.

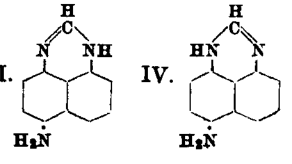
4-Amino-3(bezw.5)-methyl-5(bezw.3)-phenyl-pyrazol $C_{10}H_{11}N_3$ = $H_2N\cdot C \text{——} C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. $H_2N\cdot C{=}C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot C:N\cdot NH$.

4-Succinimido-3 (oder 5)-methyl-1.5 (oder 1.3)-diphenyl-pyrazol $C_{20}H_{17}O_2N_3$ = $H_2C\cdot CO$, $H_2C\cdot CO$ $>N\cdot C \text{——} C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ oder $H_2C\cdot CO$, $H_2C\cdot CO$ $>N\cdot C{=}C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Succinimido-α-benzoyl-aceton und Phenylhydrazin in Eisessig (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3344). — Krystalle (aus Alkohol). F: 193°. Unlöslich in Natronlauge.

4-Phthalimido-3 (oder 5)-methyl-1.5 (oder 1.3)-diphenyl-pyrazol $C_{24}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>N\cdot C \text{——} C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ oder $C_6H_4<{CO \atop CO}>N\cdot C{=}C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phthalimido-α-benzoyl-aceton und Phenylhydrazin in Eisessig (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3341). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150—151°. Unlöslich in Natronlauge.

5. Monoamine $C_nH_{2n-13}N_3$.

6(bezw.7)-Amino-perimidin $C_{11}H_9N_3$, Formel III bezw. IV.



6 (bezw. 7)-[3.5-Dichlor-4-oxy-anilino]-perimidin $C_{17}H_{11}ON_3Cl_2$ = $HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH\cdot C_{10}H_5<{N \atop NH}>CH$. *B.* Durch gemeinsame Oxydation von Perimidin mit 2.6-Dichlor-4-amino-phenol und Reduktion des entstandenen Indophenols (AGFA, D.R.P. 255823; *C.* **1913** I, 576; *Frdl.* **11**, 493). — Überführung in einen grünen Schwefelfarbstoff durch Behandeln mit Alkalipolysulfiden in Gegenwart von Kupfersulfat: AGFA.

6. Monoamine $C_nH_{2n-15}N_3$.

1. Amine $C_{12}H_9N_3$.

1. *1-Amino-phenazin* $C_{12}H_9N_3$, Formel V.

V. (Phenazin mit NH_2 in 1-Stellung) VI. (10-Phenyl-phenaziniumhydroxyd mit NH_2; HO, C_6H_5 an N)

1-Amino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-1-amino-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{15}ON_3$, Formel VI. *B.* Das Nitrat entsteht beim Behandeln von 10-Phenyl-3-amino-1-acetamino-phenaziniumchlorid mit Natriumnitrit in kalter schwefelsaurer Lösung, Zersetzen des Diazoniumsalzes mit Alkohol, Neutralisieren mit Natriumdicarbonat und Aussalzen mit Natriumnitrat (KEHRMANN, MASSLENIKOW, *B.* **44**, 2629). — Absorptionsspektrum der Salze in Wasser, Alkohol und in Schwefelsäure verschiedenen Säuregrades: HAVAS, *B.* **47**, 994; K., H., GRANDMOUGIN, *B.* **46**, 2805; **47**, 1887. — Bromid. *B.* Aus dem nicht näher beschriebenen Nitrat durch Umsetzung mit Natriumbromid (K., M.). Schwarzgrüne Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blaugrüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grüngelb und wird beim Verdünnen rötlichgelb, grün und schließlich blau. — Chloroplatinat $2C_{18}H_{14}N_3\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Grünes Krystallpulver. Löslich in heißem Wasser (K., M.).

1-Acetamino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-1-acetamino-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von 10-Phenyl-1-amino-phenaziniumbromid mit kaltem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid und Aussalzen mit Natriumbromid (Kehrmann, Masslenikow, *B.* **44**, 2631). — Bromid. Braune Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser mit bordeauxroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dünner Schicht grünlichgelb, in dickerer Schicht bräunlichrot; beim Verdünnen wird die Lösung orangerot, dann weinrot. — Chloroplatinat $2C_{20}H_{16}ON_3\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Dunkelbraunrotes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser.

2. *2-Amino-phenazin* $C_{12}H_9N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 333)*. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit 2-Nitro-anilin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180—185° (Wohl, Lange, *B.* **43**, 2187). Aus Formanilid und 2-Nitro-anilin beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 190° (W., L.). Aus 9.10-Diacetyl-2-nitro-9.10-dihydro-phenazin beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser oder beim Behandeln mit Zinnchlorür in heißer alkoholischer Salzsäure und Versetzen der wäßr. Lösung des Zinnchlorid-Doppelsalzes des entstandenen 2-Amino-9.10-dihydro-phenazins mit Eisenchlorid-Lösung (Kehrmann, Havas, *B.* **46**, 351, 352). — F: 288° (korr.) (W., L.). Die Lösung in Äther fluoresciert gelb (K., H., Grandmougin, *B.* **47**, 1886). Absorptionsspektrum in Äther: K., H., G., *B.* **47**, 1886. Absorptionsspektrum der Salze in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: K., H., G., *B.* **47**, 1887.

2-Amino-phenazin-hydroxymethylat-(9), 9-Methyl-2-amino-phenaziniumhydroxyd $C_{13}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei der Einw. von trocknem Ammoniak auf das methylschwefelsaure Salz des N-Methyl-phenaziniumhydroxyds in alkoh. Lösung unter Luftzutritt (Kehrmann, Havas, *B.* **46**, 347). — Absorptionsspektrum der Salze in Wasser, Alkohol und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: K., H., Grandmougin, *B.* **46**, 2804; **47**, 1887. — Salze: K., H. Chlorid. Leicht löslich in Wasser. Löst sich in Schwefelsäuremonohydrat mit braunroter, in 35—90%iger Schwefelsäure sowie in konz. Salzsäure mit grüner, in verd. Säure mit roter Farbe. — Bromid. Grüne Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Die Lösung in Wasser oder Alkohol ist fuchsinrot. — Nitrat. Grüne Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). — $2C_{13}H_{12}N_3\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Rote Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — Methylschwefelsaures Salz. Grünglänzende Krystalle.

2-Amino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-amino-phenaziniumhydroxyd, Aposafranin $C_{18}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 333)*. Die Lösung der Anhydrobase in Äther ist gelbrot; Absorptionsspektrum in Äther: Kehrmann, Havas, Grandmougin, *B.* **47**, 1886; K., Speitel, G., *B.* **47**, 3210. Absorptionsspektrum der Salze in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: K., H., G., *B.* **47**, 1887.

2-Amino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-2-amino-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Chlorid. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von 10-Phenyl-2-acetamino-phenaziniumnitrat mit verd. Schwefelsäure, Neutralisieren mit Natriumacetat und Aussalzen mit Natriumchlorid (Kehrmann, Riera y Punti, *B.* **44**, 2627). Fast schwarzes Krystallpulver. — $2C_{18}H_{14}N_3\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110—120°). Schwarzes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser mit violetter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivgrün und wird beim Verdünnen grün, beim Neutralisieren violett.

2-Anilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-anilino-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-aposafranin $C_{24}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 335)*. *B.* Das Sulfat entsteht beim Behandeln von 9-Phenyl-2-amino-7-anilino-phenaziniumacetat mit Natriumnitrit in kalter schwefelsaurer Lösung und Zersetzen des Diazoniumsalzes mit Alkohol (Kehrmann, *B.* **50**, 555). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf ca. 180° N-Phenyl-2-anilino-aposafraninchlorid und N.N′-Diphenyl-phenosafraninchlorid.

2-Acetamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-acetamino-phenaziniumhydroxyd, N-Acetyl-aposafranin $C_{20}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 335)*. Absorptionsspektrum der Salze in Wasser und in verd. Schwefelsäure: Kehrmann, Havas, Grandmougin, *B.* **47**, 1887.

2-Acetamino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-2-acetamino-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 10-Phenyl-6-amino-2-acetamino-phenaziniumchlorid mit Natriumnitrit in kalter schwefelsaurer Lösung und Zersetzen des Diazoniumsalzes mit Alkohol; man isoliert die Verbindung als Eisenchlorid-Doppelsalz, das man dann in das Nitrat überführt (KEHRMANN, RIERA Y PUNTI, *B.* **44**, 2626). — Nitrat. Braunschwarze Krystalle (aus Methanol). Löslich in Wasser mit gelblichbraunroter Farbe. Die sehr verdünnte wäßrige Lösung schmeckt schwach bitter. — $2C_{20}H_{16}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°). Braunrote Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

9-[4-Amino-phenyl]-2-amino-phenaziniumhydroxyd, p-Amino-aposafranin $C_{18}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht beim Diazotieren von 9-[4-Acetamino-phenyl]-2.7-diamino-phenaziniumchlorid mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure unter Kühlung und Stehenlassen der Diazoniumsalz-Lösung bei Zimmertemperatur (HAVAS, BERNHARD, *B.* **46**, 2725, 2727). — Absorptionsspektrum der Salze in Wasser, Alkohol und in Schwefelsäure verschiedenen Säuregrades: KEHRMANN, H., GRANDMOUGIN, *B.* **46**, 2805; **47**, 1888. — Chlorid. Krystallpulver (aus NaCl-haltigem Wasser). Die Lösung in Wasser ist rot und wird auf Zusatz von Schwefelsäure grün (H., B.). Leicht löslich in angesäuertem Wasser. — $2C_{18}H_{15}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$ (H., B.).

10-[4-Amino-phenyl]-2-amino-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. Absorptionsspektrum der Salze in Wasser und in Schwefelsäure verschiedenen Säuregrades: KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 1888.

7-Chlor-2-anilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-chlor-2-anilino-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-6-chlor-aposafranin $C_{24}H_{18}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 336)*. *B.* {Das Chlorid .... (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 302}; BALLS, HEWITT, NEWMAN, *Soc.* **101**, 1849). — Absorptionsspektrum des Chlorids in Alkohol: B., H., N. — Chlorid $C_{24}H_{17}ClN_3 \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol). — Nitrat $C_{24}H_{17}ClN_3 \cdot NO_3$. Nadeln (aus Alkohol).

7-Chlor-2-α-naphthylamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-chlor-2-α-naphthylamino-phenaziniumhydroxyd, N-α-Naphthyl-6-chlor-aposafranin $C_{28}H_{20}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat entsteht beim Behandeln von 9-Phenyl-2.7-dichlor-phenaziniumnitrat mit α-Naphthylamin in Alkohol (BALLS, HEWITT, NEWMAN, *Soc.* **101**, 1850). — Absorptionsspektrum des Chlorids in Alkohol: B., H., N. — Nitrat $C_{28}H_{19}ClN_3 \cdot NO_3$. Purpurrot, krystallinisch. Die alkoh. Lösung ist purpurrot.

2. Amine $C_{13}H_{11}N_3$.

1. *5(bezw. 6)-Amino-2-phenyl-benzimidazol* $C_{13}H_{11}N_3$, Formel I bezw. II.

1-Anilino-5-amino-2-phenyl-benzimidazol $C_{19}H_{16}N_4$, Formel III *(S. 338)*. Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Kochen der Diazoniumverbindung mit Alkohol 1-Anilino-2-phenyl-benzimidazol (S. 62) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 42). — Pikrat $C_{19}H_{16}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Säulen. Zersetzt sich bei 204°. — Pikrolonat $C_{19}H_{16}N_4 + C_{10}H_8O_5N_4$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 186°.

1-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-5-amino-2-phenyl-benzimidazol $C_{27}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102. — *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) Anthrachinon-⟨1 azo 4⟩-phenylendiamin-(1.3) und Benzaldehyd in Gegenwart von Salzsäure in der Wärme (KALLE & Co., D. R. P. 278425; *C.* **1914** II, 1014; *Frdl.* **12**, 425). — Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: K. & Co.

1-Anilino-5-benzalamino-2-phenyl-benzimidazol $C_{26}H_{20}N_4$ = $C_6H_5 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_3{<}^{N}_{N(NH \cdot C_6H_5)}{>}C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Chrysoidin mit 2 Mol Benzaldehyd in Alkohol unter Zusatz von Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 39, 40).

Bei der Kondensation von 1-Anilino-5-amino-2-phenyl-benzimidazol mit Benzaldehyd (F.). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol oder Pyridin). F: 242°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol und kaltem Pyridin. — Bleibt beim Kochen mit Eisessig unverändert. Wird erst bei längerem Kochen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in Benzaldehyd und 1-Anilino-5-amino-2-phenyl-benzimidazol gespalten.

1-Phenylnitrosamino-5-benzalamino-2-phenyl-benzimidazol $C_{26}H_{19}ON_5$ = $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_3 <\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N[N(NO) \cdot C_6H_5]}> C \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 1-Anilino-5-benzalamino-2-phenyl-benzimidazol in Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 41). — Bräunlichrote Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 110°.

1-Acetylanilino-5-acetamino-2-phenyl-benzimidazol $C_{23}H_{20}O_2N_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 <\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N[N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5]}> C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-Anilino-5-amino-2-phenyl-benzimidazol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Ausschluß von Feuchtigkeit (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 39). — Nadeln (aus Benzol oder Toluol). Färbt sich von 80° an dunkel; F: ca. 105° (Zers.).

2. ***3-Amino-2-methyl-phenazin*** $C_{13}H_{11}N_3$, Formel I.

3-Amino-2-methyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10)(?), 10-Phenyl-3-amino-2-methyl-phenaziniumhydroxyd(?), 2-Methyl-aposafranin(?) $C_{19}H_{17}ON_3$, Formel II (*vgl. S. 341*). *B.* Das Nitrat entsteht beim Behandeln eines 10-Phenyl-3.6-diamino-2-methyl-phenaziniumsalzes mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung, Verkochen des Diazoniumsalzes mit Alkohol und Aussalzen mit Natriumnitrat (SCHAPOSCHNIKOW, ORLOW, Ж. **42**, 517; *C.* **1910** II, 481). — Dichromat $(C_{19}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$ (bei 110°). — Nitrat. Bronzeglänzende Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe, in Alkohol mit rosa Farbe und braungelber Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün und wird beim Verdünnen gelbbraun.

I. [Strukturformel: N, N, ·CH₃, ·NH₂] II. [Strukturformel: N, N, ·CH₃, ·NH₂ (?), HO, C₆H₅]

3. Amine $C_{14}H_{13}N_3$.

1. ***5(bezw.6)-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol*** $C_{14}H_{13}N_3$, Formel III bezw. IV (*S. 343*). *B.* Beim Erhitzen von 1-p-Toluidino-6-methyl-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazol (S. 63) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor unter Druck auf 180—200° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 25). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

III. $CH_3 \cdot C_6H_3 <\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}> C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ IV. $CH_3 \cdot C_6H_3 <\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}> C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

2. ***5(bezw.6)-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-benzimidazol*** $C_{14}H_{13}N_3$, Formel III bezw. IV (*S. 344*). *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 25). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 236°.

3. ***5(bezw.6)-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol*** $C_{14}H_{13}N_3$, Formel III bezw. IV (*S. 344*). *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 26). Entsteht auch beim Behandeln von 1-p-Toluidino-6-methyl-2-[4-dimethylamino-phenyl]-benzimidazol mit Jodwasserstoffsäure (F.). — Krystallwasserhaltige Blättchen (aus Wasser). F: 124°; wird bei höherem Erhitzen wasserfrei. — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol einen rotbraunen Azofarbstoff [Krystalle; F: 330°].

1-p-Toluidino-6-methyl-2-[4-dimethylamino-phenyl]-benzimidazol $C_{22}H_{24}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-p-Toluolazo-4-amino-toluol mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 26). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 249°. — Pikrat. Goldglänzende Blättchen. F: 177°.

$CH_3 \cdot C_6H_3 <\genfrac{}{}{0pt}{}{N(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}{N}> C \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

1-p-Tolylnitrosamino-6-methyl-2-[4-dimethylamino-phenyl]-benzimidazol $C_{23}H_{23}ON_5$, s. nebenstehende Formel. Zersetzt sich bei 85° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 27).

$CH_3 \cdot C_6H_3 <\genfrac{}{}{0pt}{}{N[N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]}{N}> C \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

4. *3-Amino-2.7-dimethyl-phenazin* $C_{14}H_{13}N_3$, Formel I.

3-Amino-2.7-dimethyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-2.7-dimethyl-phenaziniumhydroxyd, 2.7-Dimethyl-aposafranin $C_{20}H_{19}ON_3$, Formel II

(*S. 344*). *B.* {Das Chlorid .... (KEHRMANN, WETTER, *B.* **31**, 976}; ORLOW, Ж. **42**, 945; *C.* **1910** II, 1761). Das Chlorid bildet sich auch aus 10-Phenyl-3.6-diamino-2.7-dimethyl-phenaziniumchlorid durch Diazotieren und Behandeln des Diazoniumsalzes mit Alkohol (O.). — Chlorid. Bronzefarbene Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Eisessig mit rosa Farbe und rötlicher Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun und wird beim Verdünnen grün, violett und schließlich rosa. — Dichromat $(C_{20}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$ (bei 110°).

3-Acetamino-2.7-dimethyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-acetamino-2.7-dimethyl-phenaziniumhydroxyd, N-Acetyl-2.7-dimethyl-aposafranin $C_{22}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 344*). — Chlorid. *B.* {Das Chlorid .... (KEHRMANN, WETTER, *B.* **31**, 977}; ORLOW, Ж. **42**, 947; *C.* **1910** II, 1761). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun und wird beim Verdünnen grün und schließlich rot. Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak 10-Phenyl-3.6-diamino-2.7-dimethyl-phenaziniumchlorid.

7. Monoamine $C_nH_{2n-17}N_3$.

5(bezw.6)-Amino-2-styryl-benzimidazol $C_{15}H_{13}N_3$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus N.N'-Dicinnamoyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) (KYM, JURKOWSKI, *B.* **49**, 2688) oder 5(bezw. 6)-Nitro-2-styryl-benzimidazol (K., J.; K., D. R. P. 288190; *C.* **1915** II, 1268; *Frdl.* **12**, 138) beim Kochen mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure. — Hellgelbe, wasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 195—200° (K., J.; K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure, löslich in verd. Natronlauge (K., J.). Die Lösungen in Alkohol oder in Alkohol + Äther zeigen gelbgrüne Fluorescenz (K., J.; K.). — Färbt Baumwolle citronengelb (K., J.).

5(bezw.6)-Acetamino-2-styryl-benzimidazol $C_{17}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid (KYM, JURKOWSKI, *B.* **49**, 2688). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 283°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol mit blauer Fluorescenz; löslich in kalter verdünnter Natronlauge, unlöslich in verd. Salzsäure.

5(bezw.6)-Acetamino-2-[4-nitro-styryl]-benzimidazol $C_{17}H_{14}O_3N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 1.2.4-Tris-acetamino-benzol und 4-Nitro-benzaldehyd beim Erhitzen auf 220—250° (KYM, D. R. P. 288190; *C.* **1915** II, 1268; *Frdl.* **12**, 137). — Orangefarbene Nädelchen (aus wäßr. Pyridin oder wäßr. Aceton). F: etwa 290°.

8. Monoamine $C_nH_{2n-19}N_3$.

Amine $C_{16}H_{13}N_3$.

1. *6'-Amino-3'-methyl-[indeno-1'.2':2.3-chinoxalin]* $C_{16}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel.

6'-Benzamino-3'-methyl-[indeno-1'.2':2.3-chinoxalin] $C_{23}H_{17}ON_3 = N_2C_{15}H_8(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Benzamino-2.3-dioxo-1-methyl-hydrinden durch Einw. von o-Phenylendiamin in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1282). — Dunkelgelber Niederschlag (aus verd. Alkohol). F: 177—180°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. *3 - Amino - diindolyl - (2.2')* (β-Amino-α.α'-diindyl) $C_{16}H_{13}N_3$ = $C_6H_4<^{C(NH_2)}_{NH}>C—C<^{CH}_{NH}>C_6H_4$. *B.* Aus 3-Oximino-2-[indolyl-(2)]-indolenin durch Reduktion mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung auf dem Wasserbad (MADELUNG, *A.* **405**, 75). — Prismen (aus Benzol). F: 115—119° (Zers.). Färbt sich an der Luft bräunlichrotviolett. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol; die Lösungen färben sich an der Luft blau. — $C_{16}H_{13}N_3 + 2HCl$. Kanariengelbe Nädelchen (aus Eisessig + konz. Salzsäure). Sehr schwer löslich in verd. Salzsäure.

3-Acetamino-diindolyl-(2.2') $C_{18}H_{15}ON_3 = C_6H_4<^{C(NH\cdot CO\cdot CH_3)}_{NH}>C—C<^{CH}_{NH}>C_6H_4$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einw. von Acetanhydrid (MADELUNG, *A.* **405**, 76). — Tafeln mit $^1/_2$ C_2H_6O (aus verd. Alkohol). F: 259—260° (Zers.). Löslich in warmem Alkohol und Benzol.

3. *3-Amino-diindolyl-(2.3')* (β-Amino-α.β'-diindyl) $C_{16}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-indol beim Kochen in alkal. Lösung (MADELUNG, *A.* **405**, 94). — Luftempfindliche Blättchen. Schwer löslich in Äther, etwas leichter in Chloroform und Alkohol. Löst sich in Eisessig mit orangegelber Farbe. Die Lösungen färben sich an der Luft erst blau, dann schmutzig grün. — $C_{16}H_{13}N_3 + HCl$. Orangegelbe, luftempfindliche Prismen (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser.

3-Acetamino-diindolyl-(2.3') $C_{18}H_{15}ON_3 = C_6H_4<^{C(NH\cdot CO\cdot CH_3)}_{NH}>C—C<^{C_6H_4}_{CH}>NH$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Eintragen in Essigsäureanhydrid (MADELUNG, *A.* **405**, 95). — Täfelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 244—245°.

9. Monoamine $C_nH_{2n-21}N_3$.

1. Amine $C_{16}H_{11}N_3$.

1. *3-Amino-1.2-benzo-phenazin* (6-Amino-naphtho-phenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 346)*. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und 1-Amino-naphthalin beim Erhitzen auf 150—180° in Gegenwart von Zinkchlorid (WOHL, LANGE, *B.* **43**, 2188). — Gelbbraune Prismen (aus Xylol). F: ca. 294° (Zers.).

3-Amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Isorosindulin No. 3 (Pseudorosindulin) $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel[1]) *(S. 347)*. Absorptionsspektrum in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 3364.

3-Amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Rosindulin $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 348)*. Absorptionsspektrum in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 3210. — Absorptionsspektrum der Anhydrobase in Äther: K., SP., G.

3-Anilino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-anilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-rosindulin $C_{28}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 350)*. Farbreaktion auf die bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf N-Phenyl-rosindulin erhaltene Disulfonsäure (Azocarmin G) durch aufeinanderfolgende Einw. von Brom, Hydrazinsulfat, Natriumcarbonat oder α-Naphthol + Natriumcarbonat: MATHEWSON, *Chem. N.* **107**, 265.

3-[4-Oxy-anilino]-1.2-benzo-phenazin $C_{22}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-[4-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.2) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 145) durch Kondensation mit o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung (ULLMANN, GNAEDINGER,

[1]) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. *Hptw., S. 331—333.*

B. **45**, 3446). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 291°. Löslich in Eisessig mit purpurroter, schwer löslich in siedendem Alkohol mit roter Farbe, unlöslich in Wasser und Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

3-[3-Sulfo-anilino]-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-[3-sulfo-anilino]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-[3-Sulfo-phenyl]-rosindulin $C_{28}H_{21}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel (*S. 353*). *B.* Aus dem Natriumsalz beim Erwärmen mit verd. Essigsäure (KEHRMANN, HERZBAUM, *B.* **50**, 880). — Braunrote, metallglänzende Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Unlöslich in kaltem Wasser und in Alkalicarbonat-Lösungen, löslich in kalten verdünnten Laugen und Ammoniak. Gibt bei 185° noch kein Wasser ab.

$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH$ — N — N — HO C_6H_5

2. ***4-Amino-1.2-benzo-phenazin*** (5-Amino-naphthophenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, Formel I.

I. N — N — H_2N II. HO C_6H_5 N — N — H_2N

4-Amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-4-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Isorosindulin No. 16 $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel II. *B.* Das Nitrat entsteht aus 9-Phenyl-4-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Umsetzen des entstandenen Sulfats mit Natriumnitrat (KEHRMANN, CORDONE, *B.* **46**, 2977). — Absorptionsspektrum des Chlorids in wäßr. Lösung: HAVAS, *B.* **47**, 994. — Nitrat. Olivgrüne Nadeln (K., C.). — Chloroplatinat $2C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelblichgrüne Krystalle. Fast unlöslich in Wasser.

4-Acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-4-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat entsteht neben 10-Phenyl-4-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumnitrat und anderen Produkten aus 2-Acetamino-diphenylamin durch Kondensation mit 3-Acetamino-naphthochinon-(1.2) in Alkohol + konz. Schwefelsäure und Umsetzung der entstandenen Sulfate mit Natriumnitrat (KEHRMANN, CORDONE, *B.* **46**, 2975). — Chlorid. Metallglänzende, fast schwarze Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser mit rotbrauner Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die auf Zusatz von Wasser nach Braunrot umschlägt. — Nitrat. Dunkelbraune Nadeln oder Körnchen. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{18}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Braunschwarze Krystalle. Fast unlöslich in Wasser.

HO C_6H_5 N — N — $CH_3 \cdot CO \cdot NH$

4-Acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-4-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Die Acetylgruppe kann nicht ohne weitgehende Zersetzung abgespalten werden (KEHRMANN, CORDONE, *B.* **46**, 2978). Eine alkoh. Lösung des Chlorids bezw. Nitrats liefert bei der Einw. von Anilin das Chlorid bezw. Nitrat des 10-Phenyl-3-anilino-4-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyds. — Chlorid. Hellrote Nadeln oder dunkelrote, messingglänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser mit orangeroter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die auf Zusatz von Wasser nach Orangerot umschlägt. — Nitrat. Ziegelrote Krystalle. Leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol. Beim Stehenlassen der alkoh. Lösung scheidet sich ein orangefarbenes Krystallpulver aus. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{18}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Ziegelrote Krystalle.

N — N — $CH_3 \cdot CO \cdot NH$ HO C_6H_5

3. ***6-Amino-1.2-benzo-phenazin*** (3-Amino-naphthophenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, Formel III.

III. N — N — $\cdot NH_2$ IV. HO C_6H_5 N — N — $\cdot NH_2$

6-Amino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-6-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Isorosindulin No. 6 $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel IV[1]) (*S. 361*). Absorptionsspektrum in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 3364.

[1]) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. *Hptw.*, *S. 331—333*.

6 - Amino - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxyphenylat - (10), 10 - Phenyl - 6 - amino - 1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, gewöhnliches Isorosindulin $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel I *(S. 361)*. Absorptionsspektrum in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: Kehrmann, Speitel, Grandmougin, *B.* 47, 3210. Absorptionsspektrum der Anhydrobase in Äther: K., Sp., G.

I. [Formel: N, N, ·NH₂, HO, C₆H₅] II. [Formel: N, N, ·NH·C₆H₄·SO₃H, HO, C₆H₅]

6 - [4 Sulfo - anilino] - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxyphenylat - (10), 10 - Phenyl- 6 - [4 - sulfo - anilino] - 1.2 - benzo - phenaziniumhydroxyd, N - [4 - Sulfo - phenyl] - isorosindulin $C_{28}H_{21}O_4N_3S$, Formel II. *B.* Aus 10-Phenyl-6-anilino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Kehrmann, Herzbaum, *B.* 50, 880). — Grünlich metallglänzende Nadeln (aus $50^0/_0$iger Essigsäure). Löslich in Alkalilaugen, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen und in Ammoniak. — Geht bei 180° noch nicht in die Anhydroform über.

4. ***7 - Amino - 1.2 - benzo - phenazin*** (2-Amino-naphthophenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, Formel III.

7 - Amino - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxyphenylat - (9), 9 - Phenyl - 7 - amino- 1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Isorosindulin No. 4 $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel IV[1]) *(S. 364)*. Absorptionsspektrum in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: Kehrmann, Speitel, Grandmougin, *B.* 47, 3364.

III. [Formel: N, N, ·NH₂] IV. [Formel: HO, C₆H₅, N, N, ·NH₂] V. [Formel: N, N, ·NH₂, HO, C₆H₅]

7 - Amino - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxyphenylat - (10), 10 - Phenyl - 7 - amino - 1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Isorosindulin No. 5 $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel V *(S. 364)*. Absorptionsspektrum in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: Kehrmann, Speitel, Grandmougin, *B.* 47, 3209.

5. ***3' - Amino - [benzo - 1'.2' : 1.2 - phenazin]*** (7-Amino-naphthophenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, Formel VI.

3'- Amino - [benzo-1'.2' :1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3'-amino- [benzo-1'.2' :1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 12 $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel VII[1]) *(S. 366)*. Absorptionsspektrum in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: Kehrmann, Speitel, Grandmougin, *B.* 47, 3364.

VI. [Formel: H₂N·, N, N] VII. [Formel: H₂N·, HO, C₆H₅, N, N] VIII. [Formel: H₂N·, N, N, HO, C₆H₅]

3'-Amino-[benzo-1'.2' :1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3'-amino- [benzo-1'.2' :1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 9 $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel VIII[1]) *(S. 366)*. Absorptionsspektrum in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: Kehrmann, Speitel, Grandmougin, *B.* 47, 3209.

6. ***4'-Amino-[benzo-1'.2' : 1.2-phenazin]*** (8-Amino-naphthophenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, Formel IX.

IX. [Formel: H₂N·, N, N] X. [Formel: H₂N·, HO, C₆H₅, N, N] XI. [Formel: H₂N·, N, N, HO, C₆H₅]

4'-Amino-[benzo-1'.2' :1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-4'-amino- [benzo-1'.2' :1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 7 $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel X[1])

[1]) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin - Reihe vgl. *Hptw., S. 331—333.*

(S. 367). Absorptionsspektrum in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* 47, 3364.

4'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10 Phenyl-4'-amino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 13 $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel XI[1]) auf S. 645 *(S. 367).* Absorptionsspektrum in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* 47, 3209.

7. ***5'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]*** (9-Amino-naphthophenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, Formel I.

5'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-5'-amino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 10 $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel II[1]) *(S. 368).* Absorptionsspektrum in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* 47, 3364.

I. II. III.

5'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-5'-amino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 11 $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel III[1]) *(S. 368).* Absorptionsspektrum in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* 47, 3209.

8. ***6'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]*** (10-Amino-naphthophenazin) $C_{16}H_{11}N_3$, Formel IV.

IV. V.

6'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6'-amino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd], Isorosindulin No. 8 $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel V[1]) *(S. 369).* Absorptionsspektrum in Wasser und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: KEHRMANN, SPEITEL, GRANDMOUGIN, *B.* 47, 3209.

2. 3-Amino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin $C_{17}H_{13}N_3$, Formel VI.

3-Amino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{23}H_{19}ON_3$, Formel VII[1]). *B.* Aus

VI. VII.

10-Phenyl-3.6-diamino-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumchlorid durch Diazotierung und Zersetzung der Diazonium-Verbindung in wäßrig-alkoholischer Lösung (isoliert als Chlorid) (ORLOW, Ж. 42, 525; *C.* 1910 II, 481). — Das Chlorid liefert bei der Einw. von Alkalilaugen eine nicht näher untersuchte Verbindung (vielleicht die freie Base oder ihre Anhydroform; löslich in Alkohol mit orangeroter Farbe, schwer löslich in Wasser mit rosaroter Farbe). Beim Diazotieren, Verkochen der Diazonium-Verbindung mit Alkohol und Zufügen von salzsaurer Eisenchlorid-Lösung entsteht das Eisenchlorid-Doppelsalz des 7-Methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylats-(10) (S. 81). Beim Erwärmen des Chlorids mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man ein in Wasser leicht lösliches Acetylderivat. — Chlorid. Bronzefarbene Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit rosaroter Farbe, leicht löslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die beim Verdünnen über Grün und Braun nach Rosa umschlägt. — Dichromat $(C_{23}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$. Kirschrote Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

[1]) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. *Hptw.*, *S. 331—333.*

10. Monoamine $C_nH_{2n-25}N_3$.

1. **6-Amino-[acenaphthyleno-1'.2':2.3-chinoxalin], 6-Amino-2.3-[naphthylen-(1.8)]-chinoxalin** $C_{18}H_{11}N_3$, Formel I.

6-Amino-2.3-[naphthylen-(1.8)]-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1) $C_{24}H_{17}ON_3$, Formel II. *B.* Aus Acenaphthenchinon und 2.4-Diamino-diphenylamin bei kurzem Erwärmen mit Essigsäure (isoliert als Chlorid) (ULLMANN, CASSIRER, *B.* **43**, 443). — Das Chlorid färbt tannierte Baumwolle bordeauxrot. — Chlorid $C_{24}H_{16}N_3 \cdot Cl$. Dunkelviolette Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Löslich in heißem Alkohol und Wasser mit bordeauxroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun und wird auf Zusatz von Wasser rot. — Nitrat $C_{24}H_{16}N_3 \cdot NO_3$. Violette Blättchen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

I. N · NH₂ N

II. N · NH₂ N HO C₆H₅

6-Acetamino-2.3-[naphthylen-(1.8)]-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1) $C_{26}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Chlorid der vorangehenden Verbindung beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (isoliert als Chlorid) (ULLMANN, CASSIRER, *B.* **43**, 444). — Chlorid $C_{26}H_{18}ON_3 \cdot Cl$. Rote Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol mit orangeroter Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Die orangerote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zugabe von Wasser rot.

N · NH · CO · CH₃ N HO C₆H₅

2. **2-[4-Amino-phenyl]-3-benzyl-chinoxalin** $C_{21}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel (R = H).

N · CH₂ · C₆H₅ N · C₆H₄ · NH · R

2-[4-Acetamino-phenyl]-3-benzyl-chinoxalin $C_{23}H_{19}ON_3$, s. obenstehende Formel (R = CO·CH₃). *B.* Aus [4-Acetamino-phenyl]-benzyl-diketon und o-Phenylendiamin in warmer alkoholischer Lösung (JÖRLANDER, *B.* **50**, 1459, 1464). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199°.

3. **2-[5-Amino-2-methyl-phenyl]-3-benzyl-chinoxalin** $C_{22}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel (R = H).

N · CH₂ · C₆H₅ N · C₆H₃(CH₃) · NH · R

2-[5-Acetamino-2-methyl-phenyl]-3-benzyl-chinoxalin $C_{24}H_{21}ON_3$, s. obenstehende Formel (R = CO·CH₃). *B.* Aus [5-Acetamino-2-methyl-phenyl]-benzyl-diketon und o-Phenylendiamin in warmer alkoholischer Lösung (JÖRLANDER, *B.* **50**, 1459, 1463). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol.

11. Monoamine $C_nH_{2n-27}N_3$.

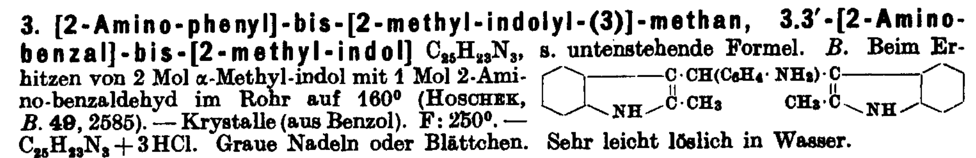
1. **3'-Amino-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4-phenazin], 4'-Amino-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]** $C_{20}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Amino-phenanthrenchinon und salzsaurem o-Phenylendiamin beim Kochen in Alkohol; die freie Base entsteht beim Erwärmen des Hydrochlorids mit Soda-Lösung (J. SCHMIDT, SCHAIRER, *B.* **44**, 743). — Olivgrünes Krystallpulver (aus Alkohol). F: ca. 190°. — $C_{20}H_{13}N_3 + HCl$. Grünlichgraues Krystallpulver. F: 274—275° (Zers.).

H₂N · N N

2. **[2-Amino-phenyl]-di-[indolyl-(3)]-methan, 3.3'-[2-Amino-benzal]-di-indol** $C_{23}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (HOSCHEK, *B.* **49**, 2588). — *B.* Durch Kondensation von 2 Mol Indol mit 1 Mol 2-Amino-benzaldehyd im Rohr bei 140—160° (H., *B.* **49**, 2586). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol), die sich am Licht zersetzen. F: 97°. — Hydrochlorid. Ziegelrote Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 244°.

C · CH(C₆H₄ · NH₂) · C NH CH HC NH

3. **[2-Amino-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3′-[2-Amino-benzal]-bis-[2-methyl-indol]** $C_{25}H_{23}N_3$, s. untenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol α-Methyl-indol mit 1 Mol 2-Amino-benzaldehyd im Rohr auf 160° (Hoschek, *B.* **49**, 2585). — Krystalle (aus Benzol). F: 250°. — $C_{25}H_{23}N_3 + 3HCl$. Graue Nadeln oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.



[2-Acetamino-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3′-[2-Acetamino-benzal]-bis-[2-methyl-indol] $C_{27}H_{25}ON_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C = CH(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3) - C}{NH > C \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot C < NH}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol α-Methyl-indol mit 1 Mol 2-Acetamino-benzaldehyd im Rohr auf 160° (Hoschek, *B.* **49**, 2586). — Krystalle (aus Benzol). F: 210°. — Wird durch Spuren von Säuren in einen tiefroten Farbstoff verwandelt.

B. Diamine.

1. Diamine $C_nH_{2n}N_4$.

4.5(bezw.3.4)-Diamino-3(bezw.5)-methyl-pyrazol $C_4H_8N_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N \cdot C — C \cdot CH_3}{H_2N \cdot C \cdot NH \cdot N}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N \cdot C = C \cdot CH_3}{H_2N \cdot C : N \cdot NH}$.

1-Phenyl-4-amino-5-anilino-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{16}N_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N \cdot C — C \cdot CH_3}{C_6H_5 \cdot NH \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N}$. *B.* Durch Reduktion von 1-Phenyl-5-phenylimino-4-oximino-3-methyl-pyrazolin (S. 318) (Michaelis, *A.* **385**, 16) und von 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazol (S. 727) (M., Schäfer, *A.* **407**, 260, 261) mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Alkohol. — Nadeln. F: 142° (M., Sch.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Petroläther, Ligroin und Wasser; leicht löslich in verd. Säuren (M.; M., Sch.). — Färbt sich an der Luft rot (M.; M., Sch.). Wird beim Erhitzen mit 20%iger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 150° nicht reduziert (M., Sch.). Gibt beim Behandeln mit heißer wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure geringe Mengen einer Verbindung, in der wahrscheinlich 1.1′-Diphenyl-3.3′-dimethyl-[4.4′-azopyrazol] (S. 728) vorliegt (M., Sch.). Gibt mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure bezw. verd. Essigsäure die Verbindung $N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N — C — C \cdot CH_3}{N(C_6H_5) \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N}$ (Syst. No. 4187) und geringe Mengen einer Diazoverbindung, die mit alkal. β-Naphthol-Lösung einen roten amorphen, mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Eisessig einen gelbroten krystallinischen, bei 240° schmelzenden Azofarbstoff liefert (M., Sch.; vgl. M.). — Gibt in alkoholisch-salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung (M.), in alkoh. Lösung mit Chlorkalk-Lösung einen ziegelroten Niederschlag, in salzsaurer Lösung mit Bromwasser einen dunkelblaugrünen Niederschlag (M., Sch.). — $C_{16}H_{16}N_4 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 240° (Zers.) (M.; M., Sch.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther; sehr schwer löslich in verd. Salzsäure. — $C_{16}H_{16}N_4 + HI$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung (M., Sch.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $2C_{16}H_{16}N_4 + H_2SO_4$. Nadeln. F: 220° (Zers.) (M., Sch.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

1-Phenyl-4-amino-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{18}N_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N \cdot C — C \cdot CH_3}{C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-nitroso-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol (S. 628) durch Reduktion mit Zinn und alkoholisch-wäßriger Salzsäure oder besser mit Zinkstaub und alkoholisch-wäßriger Essigsäure auf dem Wasserbad; Reinigung über das Benzal-Derivat (Michaelis, *A.* **385**, 27). — Nadeln (aus Wasser). F: 85°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, schwer in Wasser und Ligroin. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte. Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure ein krystallinisches Diazoniumchlorid, das mit β-Naphthol zu [1-Phenyl-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (Syst. No. 3784) kuppelt. — $C_{17}H_{18}N_4 + HCl$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 197°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-Phenyl-4-amino-5-äthylanilino-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{20}N_4$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C & - & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-nitroso-5-äthylanilino-3-methyl-pyrazol analog der vorhergehenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **385**, 31). — Blättchen (aus Wasser). F: 129,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser. — $C_{18}H_{20}N_4$ + HCl. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 220°.

1-Phenyl-4-amino-5-p-toluidino-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{18}N_4$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C & - & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 1-Phenyl-5-p-tolylimino-4-oximino-3-methyl-pyrazolin (S. 319) mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Alkohol (MICHAELIS, *A.* **385**, 37). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Ligroin. — Färbt sich an der Luft leicht rot. — $C_{17}H_{18}N_4$ + HCl. Schuppen. F: 241—242°.

1-Phenyl-5-methylanilino-4-benzalamino-3-methyl-pyrazol $C_{24}H_{22}N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:N\cdot C & - & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol und Benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **385**, 28). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-5-methylanilino-4-cinnamalamino-3-methyl-pyrazol $C_{26}H_{24}N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C & - & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol und Zimtaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **385**, 29). — Tiefgelbe Krystalle. F: 114°.

1-Phenyl-5-methylanilino-4-salicylalamino-3-methyl-pyrazol $C_{24}H_{22}ON_4$ = $\begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C & - & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **385**, 29). — Grüngelbe Säulen (aus Alkohol). F: 133°.

1-Phenyl-5-anilino-4-acetamino-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{18}ON_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C & - & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Phenyl-4-amino-5-anilino-3-methyl-pyrazol mit Acetanhydrid (MICHAELIS, *A.* **385**, 19; M., SCHÄFER, *A.* **407**, 267). — Prismen mit 1 H_2O (aus Essigsäure), wasserfreie Krystalle (aus Benzol). Schmilzt wasserhaltig bei 134°, wasserfrei bei 162° (M., SCH.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther; löslich in verd. Salzsäure (M., SCH.).

1-Phenyl-5-p-toluidino-4-acetamino-3-methyl-pyrazol $C_{19}H_{20}ON_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C & - & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-5-p-toluidino-3-methyl-pyrazol durch Einw. von Acetanhydrid (MICHAELIS, *A.* **385**, 38). — Blättchen mit 1 H_2O. F: 193°.

1-Phenyl-5-anilino-4-benzamino-3-methyl-pyrazol $C_{23}H_{20}ON_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C & - & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. Blättchen. F: 187° (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 267). Löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwer löslich in Benzol und Äther. Löslich in verd. Salzsäure.

1-Phenyl-5-methylanilino-4-benzamino-3-methyl-pyrazol $C_{24}H_{22}ON_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C & - & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-4-amino-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol mit Benzoylchlorid und alkoholisch-wäßriger Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **385**, 29). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167°.

1-Phenyl-5-äthylanilino-4-benzamino-3-methyl-pyrazol $C_{25}H_{24}ON_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C & - & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-5-äthylanilino-3-methyl-pyrazol und Benzoylchlorid in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **385**, 31). — Nadeln. F: 208°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-5-anilino-4-ureido-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{17}ON_5$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus salzsaurem 1-Phenyl-4-amino-5-anilino-3-methyl-pyrazol und Kaliumcyanat in heißem Wasser (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 268). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 201°. Löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther.

1-Phenyl-5-anilino-4-[ω-phenyl-ureido]-3-methyl-pyrazol $C_{23}H_{21}ON_5$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-4-amino-5-anilino-3-methyl-pyrazol mit Phenylisocyanat in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **385**, 18). — Krystalle (aus Alkohol). F: 220°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-5-anilino-4-[ω-phenyl-thioureido]-3-methyl-pyrazol $C_{23}H_{21}N_5S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-5-anilino-3-methyl-pyrazol und Phenylsenföl in siedendem Alkohol (MICHAELIS, *A.* **385**, 18). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 160°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

1-Phenyl-5-methylanilino-4-ureido-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{19}ON_5$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus salzsaurem 1-Phenyl-4-amino-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol und Kaliumcyanat in heißem Wasser (MICHAELIS, *A.* **385**, 30). — Krystallinisches Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 193°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

2. Diamine $C_nH_{2n-6}N_4$.

1. Diamine $C_8H_{10}N_4$.

1. ***4.6 (bezw. 5.7)-Diamino-2-methyl-benzimidazol*** $C_8H_{10}N_4$, Formel I bezw. II.

5 (bezw. 6)-Chlor-4.6 (bezw. 5.7)-diamino-2-methyl-benzimidazol $C_8H_9N_4Cl$, Formel III bezw. IV. *B.* Bei der Reduktion von 5(bezw. 6)-Chlor-4.6(bezw. 5.7)-dinitro-2-methyl-benzimidazol mit Eisen und siedender verdünnter Essigsäure (MARON, D.R.P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 134). — Krystalle (aus Chloroform und Aceton). F: 127° bis 128°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, löslich in Chloroform und Wasser, unlöslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Gibt mit salpetriger Säure eine rotbraune Färbung.

I. II. III. IV.

5-Chlor-6(oder 4)-amino-4(oder 6)-[4.6-dinitro-2-methyl-benzimidazyl-(5)-amino]-benzimidazol $C_{16}H_{13}O_4N_8Cl$, Formel V oder VI, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 5(bezw. 6)-Chlor-4.6(bezw. 5.7)-dinitro-2-methyl-benzimidazol mit 5(bezw. 6)-Chlor-4.6(bezw. 5.7)-diamino-2-methyl-benzimidazol in Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (MARON, D.R.P. 282375; *C.* **1915** I, 581; *Frdl.* **12**, 136). — F: 205—206°. Löslich in warmer 18%iger Natronlauge mit roter Farbe. Löst sich in warmer Salzsäure mit gelber, in Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

V. VI.

2. ***5.6-Diamino-2-methyl-benzimidazol*** $C_8H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5.6-Dinitro-2-methyl-benzimidazol mit Zinn und Salzsäure (KYM, RATNER, *B.* **45**, 3249). —

Nadeln mit Krystallalkohol (?) (aus Alkohol). Die trockne Verbindung schmilzt oberhalb 300°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit in sehr verd. Salzsäure das Imidazolo-triazolo-benzol der Formel I (Syst. No. 4187).

I. [Strukturformel] II. [Strukturformel]

Beim Kochen des salzsauren Salzes mit geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig bildet sich 2'.2''-Dimethyl-[diimidazolo-4'.5': 1.2;4''.5'':4.5-benzol] (Syst. No. 4023), beim Kochen mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid 5.6-Bis-acetamino-2-methyl-benzimidazol. Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff auf 180° die Verbindung der Formel II (Syst. No. 4119).

5.6 - Bis - acetamino - 2 - methyl - benzimidazol $C_{12}H_{14}O_2N_4$ = $(CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 5.6-Diamino-2-methylbenzimidazol mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Kym, Ratner, *B.* **45**, 3250). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Gibt beim Kochen mit verd. Mineralsäuren 2'.2''-Dimethyl-[diimidazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol].

3. ***4.6(bezw. 5.7) - Diamino - 5 (bezw.6) - methyl - benzimidazol*** $C_8H_{10}N_4$, Formel III bezw. IV. *B.* Bei der Reduktion von 4.6(bezw. 5.7)-Dinitro-5(bezw. 6)-methyl-benzimidazol mit Eisenpulver und siedender verdünnter Essigsäure (Maron, D.R.P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 134). — F: 95—96°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, löslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Gibt mit salpetriger Säure eine braune Färbung.

III. [Strukturformel] IV. [Strukturformel]

2. 4.6(bezw.5.7)-Diamino-2.5 (bezw.2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_{12}N_4$, Formel V bezw. VI. *B.* Aus 4.6(bezw. 5.7)-Dinitro-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol, Eisenpulver und siedender verdünnter Essigsäure (Maron, D.R.P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 133). — Säulen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 144—145° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Benzol. — Gibt ein schwer lösliches Sulfat. Die salzsaure Lösung wird bei Zusatz von Natriumnitrit gelbbraun.

V. [Strukturformel] VI. [Strukturformel]

3. Diamine $C_nH_{2n-8}N_4$.

2-Amino-4(bezw.5)-methyl-5(bezw.4)-[4-amino-phenyl]-imidazol $C_{10}H_{12}N_4$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:C(CH_3)\cdot N{:})\cdot NH>C\cdot NH_2$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:C(CH_3)\cdot NH)\cdot N{:}>C\cdot NH_2$ ist desmotrop mit 4-Methyl-5-[4-amino-phenyl]-imidazolon-(2)-imid, S. 687.

4. Diamine $C_nH_{2n-14}N_4$.

1. Diamine $C_{12}H_{10}N_4$.

1. ***1.3-Diamino-phenazin*** $C_{12}H_{10}N_4$, Formel VII.

1.3 - Diamino - phenazin - hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl - 1.3 - diamino - phenaziniumhydroxyd, Isophenosafranin $C_{18}H_{16}ON_4$, Formel VIII [1]) *(S. 389)*. Absorptionsspektrum in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: Kehrmann, Havas, Grandmougin, *B.* **46**, 2805; **47**, 1888. — Das Chlorid liefert beim Stehenlassen mit Essigsäureanhydrid und Eisessig 10-Phenyl-3-amino-1-acetamino-phenaziniumchlorid (Kehrmann, Masslenikow, *B.* **44**, 2629).

VII. [Strukturformel] VIII. [Strukturformel]

[1]) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. *Hptw.*, *S. 331—333.*

3-Amino-1-acetamino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-amino-1-acetamino-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Ist wahrscheinlich identisch mit dem im *Hptw., S. 389* beschriebenen 3 (oder 1)-Amino-1 (oder 3)-acetamino-phenazin-hydroxyphenylat-(10) (KEHRMANN, MASSLENIKOW, *B.* **44**, 2629, Anm. 1). — *B.* Das Chlorid entsteht beim Aufbewahren von 10-Phenyl-1.3-diamino-phenazininumchlorid mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (K., M.). — Chlorid. Bronzeglänzende Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol mit violettroter Farbe. Gibt beim Versetzen mit Natronlauge die freie Base, die sich in Äther mit purpurroter Farbe löst. Liefert beim Diazotieren mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung, Zersetzen des Diazoniumsalzes mit Alkohol und Aussalzen mit Natriumnitrat 10-Phenyl-1-amino-phenaziniumnitrat. Die grünlichgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Versetzen mit Eis erst gelblichrot, dann violettrot. — Jodid. Dunkelviolette Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{17}ON_4 \cdot Cl + AuCl_3$ (bei 110°). Unlösliches, krystallinisches Pulver. — $(C_{20}H_{17}ON_4)_2Cr_2O_7$. Dunkelviolettes, krystallinisches Pulver. — $2C_{20}H_{17}ON_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelviolette Krystalle. Unlöslich in Wasser.

(Formel: NH·CO·CH₃ / N / N / ·NH₂ / HO C₆H₅)

2. ***2.3-Diamino-phenazin*** $C_{12}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 389)*. *Darst.* Beim Erwärmen von o-Phenylendiamin mit 2 Atomen Jod in Alkohol auf dem Wasserbad (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 25; RICHTER, *B.* **44**, 3469). — F: 264° (K.).

2.3-Dianilino-phenazin $C_{24}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4.5-Dianilino-benzochinon-(1.2) mit o-Phenylendiamin-hydrochlorid in Alkohol (KEHRMANN, CORDONE, *B.* **46**, 3011). — Orangegelbe Krystalle mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). F: 218—219°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe. Gibt ein in dunkelroten Nadeln krystallisierendes Hydrochlorid. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein violett und wird auf Wasserzusatz violettrot.

2.3-Dianilino-phenazin-mono-hydroxyphenylat, 9-Phenyl-2.3-dianilino-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-2-anilino-aposafranin $C_{30}H_{24}ON_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 391)*. *B.* Beim Kochen von 4.5-Dianilino-benzochinon-(1.2) mit salzsaurem 2-Amino-diphenylamin in alkoh. Lösung in Gegenwart von wenig verd. Schwefelsäure (KEHRMANN, CORDONE, *B.* **46**, 3012). Neben wenig N.N'-Diphenyl-phenosafranin beim Erhitzen von N-Phenyl-aposafranin mit Anilin und salzsaurem Anilin auf etwa 180° (K., *B.* **50**, 556). — Anhydrobase $C_{30}H_{22}N_4$. F: 235—237° (K., C.). Löslich in Alkohol mit braunroter Farbe (K., C.). Die blauviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz fuchsinrot (K., C.).

6-Chlor-2-anilino-3-α-naphthylamino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-chlor-2-anilino-3-α-naphthylamino-phenaziniumhydroxyd, N-α-Naphthyl-6-chlor-2-anilino-aposafranin $C_{34}H_{25}ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat entsteht beim Kochen von 9-Phenyl-7-chlor-2-α-naphthylamino-phenaziniumchlorid mit Anilin, Eintragen der Mischung in konz. Salzsäure und Eingießen der alkoh. Lösung des erhaltenen Chlorids in verd. Salpetersäure (BALLS, HEWITT, NEWMAN, *Soc.* **101**, 1850). — Chlorid. Absorptionsspektrum: B., H., N. — Nitrat $C_{34}H_{24}ClN_4 \cdot NO_3$. Krystalle (aus Alkohol).

3. ***2.6-Diamino-phenazin*** $C_{12}H_{10}N_4$, Formel I.

2.6-Diamino-phenazin-mono-hydroxyphenylat, 9-Phenyl-2.6-diamino-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{16}ON_4$, Formel II [1]). — Chlorid $C_{18}H_{15}N_4 \cdot Cl$. *B.* Bei der Reduktion

(Formeln I. und II.)

von 10-Phenyl-1.3.7-trinitro-9.10-dihydro-phenazin mit Zinnchlorür und Salzsäure in siedendem Eisessig, Erwärmen der mit Natriumdicarbonat neutralisierten Lösung des Triamin-Zinndoppelsalzes auf dem Wasserbad und Aussalzen mit Kochsalz (KEHRMANN, RIERA Y PUNTI, *B.* **44**, 2624). Schwarzviolette Krystalle (aus sehr verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser mit blauvioletter, in Alkohol mit grünblauer Farbe, die auf Zusatz von wenig

[1]) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. *Hptw., S. 331 bis 333.*

Mineralsäure in Fuchsinrot umschlägt (K., R. y P.). Löslich in schwach rauchender Schwefelsäure mit brauner, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, die auf Wasserzusatz fuchsinrot und beim Neutralisieren violettblau wird (K., R. y P.). Absorptionsspektrum in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: K., HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **46**, 2805; **47**, 1888. Färbt tannierte Baumwolle trüb grünlichblau (K., R. y P.). — $2C_{18}H_{15}N_4\cdot Cl + PtCl_4$. Schwarzviolette Krystalle. Unlöslich in Wasser (K., R. y P.).

6-Amino-2-acetamino-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-amino-2-acetamino-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{20}H_{17}ON_4\cdot Cl$. *B.* Beim Aufbewahren von 9-Phenyl-2.6-diamino-phenaziniumchlorid mit Essigsäureanhydrid, Erhitzen des Reaktionsgemisches mit Wasser und Versetzen mit Kochsalz-Lösung (KEHRMANN, RIERA Y PUNTI, *B.* **44**, 2625). Rotbraune Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser mit violetter Farbe. Die blaugrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Zugeben von Eis rotviolett. Löst sich in rauchender Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe. Gibt beim Diazotieren mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung, Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol und Versetzen mit Kochsalz und Eisenchlorid das Eisenchlorid-Doppelsalz des 10-Phenyl-2-acetamino-phenaziniumchlorids. Färbt tannierte Baumwolle trüb violett. — $2C_{20}H_{17}ON_4\cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelbraune Krystalle. Unlöslich in Wasser.

2.6-Bis-acetamino-phenazin-mono-hydroxyphenylat, 9-Phenyl-2.6-bis-acetamino-phenaziniumhydroxyd $C_{22}H_{20}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid. *B.* Beim Erwärmen von 10-Phenyl-6-amino-2-acetamino-phenaziniumchlorid mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad, Erhitzen des Reaktionsgemisches mit Wasser und Fällen mit Kochsalz (KEHRMANN, RIERA Y PUNTI, *B.* **44**, 2626). Braunrote Krystalle (aus Methanol). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser mit ponceauroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dünner Schicht olivgrün, in dicker Schicht purpurrot und wird auf Zusatz von Eis ponceaurot. Löst sich in rauchender Schwefelsäure mit hellbraunroter Farbe. Färbt tannierte Baumwolle trüb violettrot an. — $2C_{22}H_{19}O_2N_4\cdot Cl + PtCl_4$. Hellbraunrote Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser.

4. ***2.7-Diamino-phenazin*** $C_{12}H_{10}N_4$, Formel I.

2.7-Diamino-phenazin-hydroxymethylat-(9), 9-Methyl-2.7-diamino-phenaziniumhydroxyd $C_{13}H_{14}ON_4$, Formel II. *B.* Man erhitzt 2.7-Bis-acetamino-

I. II.

phenazin mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol auf 150°, versetzt das Reaktionsgemisch mit verd. Salzsäure, entzieht dem ausgefällten Gemisch der Chloride das 2.7-Bis-acetamino-phenazin-chlormethylat-(10) (s. u.) durch Extraktion mit heißem Alkohol und verseift es durch längeres Stehenlassen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure; das neben anderen Produkten bei der Behandlung mit Alkohol ungelöst gebliebene 2.7-Bis-acetamino-chlormethylat-(9) verseift man gleichfalls mittels Schwefelsäure und isoliert die Base als Nitrat oder Perchlorat (KEHRMANN, RAMM, *B.* **51**, 386). — Perchlorat. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Blauviolett in Rot übergeht. — Nitrat. Grüne Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser mit roter Farbe. — $(C_{13}H_{13}N_4)_2Cr_2O_7$. Braunrote Krystalle. — $2C_{13}H_{13}N_4\cdot Cl + PtCl_4$. Braunrote Krystalle. Unlöslich in Wasser.

2.7-Diamino-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-2.7-diamino-phenaziniumhydroxyd $C_{13}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Bildet Salze von rotvioletter, reinblauer, blaugrüner und rotbrauner Farbe (KEHRMANN, RAMM, *B.* **51**, 388).

2-Amino-7-dimethylamino-phenazin-hydroxymethylat-(9), 9-Methyl-2-amino-7-dimethylamino-phenaziniumhydroxyd $C_{15}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, FALCONNIER, *B.* **50**, 421; KARRER, *B.* **50**, 420. — *B.* Das Jodid entsteht durch Oxydation eines Gemisches von N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin mit Kaliumdichromat in verd. Salzsäure erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 80° und Behandeln des mit Zinkchlorid- und Kochsalz-Lösung erhaltenen Zinkchlorid-Doppelsalzes mit wäßr. Jodwasser-

stoffsäure und Kaliumjodid (KARRER, *B.* 49, 1643). — Das Zinkchlorid-Doppelsalz gibt beim Diazotieren mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Kuppeln mit alkal. β-Naphthol-Lösung einen Azofarbstoff, der tannierte Baumwolle trüb violettblau färbt (KE., F.). — Jodid $C_{15}H_{17}N_4 \cdot I$. Rote Krystalle (aus verd. Alkohol). Ziemlich schwer löslich in warmem Wasser mit violettroter Farbe, sehr leicht in Alkohol (KA., *B.* 49, 1644).

2.7-Bis-dimethylamino-phenazin $C_{16}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln des nicht näher beschriebenen Chinon-[4-dimethylamino-2-acetamino-anil]-dimethyliminiumsalzes $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N : C_6H_4 : N(CH_3)_2X$ mit Natronlauge (BAUER bei KARRER, *B.* 50, 420). — Gelb. Löslich in Äther. Die Salze sind violettrot und werden durch Alkalilaugen zerlegt.

2.7-Diamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2.7-diamino-phenaziniumhydroxyd, Phenosafranin $C_{18}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel[1]) *(S. 394)*. Absorptionsspektrum der Salze in Wasser und Salzsäure: BALLS, HEWITT, NEWMAN, *Soc.* 101, 1846; in Schwefelsäure verschiedener Konzentration: KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* 46, 2805; 47, 1888. Lichtabsorption und Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln: LÉPINE, *Ann. Physique* [9] 4, 222. Beim Diazotieren der Salze und Ersetzen der Diazogruppe durch Jod entsteht das nicht näher beschriebene 9-Phenyl-7-jod-2-amino-phenaziniumjodid (GRANDMOUGIN, SMIROUS, *B.* 46, 3428). In konz. Schwefelsäure gelingt auch die Diazotierung beider Aminogruppen (GR., SM.).

2-Amino-7-dimethylamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-amino-7-dimethylaminophenaziniumhydroxyd, N.N-Dimethyl-phenosafranin $C_{20}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 396)*. Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) einen Monoazofarbstoff, der Baumwolle und Kunstseide in neutralem Bade schwarz färbt (Höchster Farbw., D.R.P. 245322; *C.* 1912 I, 1409; *Frdl.* 10, 794).

2.7-Bis-dimethylamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2.7-bis-dimethylamino-phenaziniumhydroxyd, N.N.N'.N'-Tetramethyl-phenosafranin $C_{22}H_{24}ON_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 396)*. *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von 4-Amino-dimethylanilin-hydrochlorid und Dimethylanilin mit Natriumdichromat in verd. Salzsäure und nachfolgenden Behandlung des Zinkchlorid-Doppelsalzes des entstandenen Bindschedlergrüns mit salzsaurem Anilin und Natriumdichromat in siedendem Wasser (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, *B.* 44, 3177; vgl. BALLS, HEWITT, NEWMAN, *Soc.* 101, 1848). — Chlorid $C_{22}H_{23}N_4 \cdot Cl$. Krystalle (aus sehr verd. Salzsäure) (B., H., N.). — Jodid. Nadeln (B., H., N.). — $2C_{22}H_{23}N_4 \cdot Cl + ZnCl_2$. Krystalle (W., D., L.).

2.7-Bis-dimethylamino-phenazin-hydroxymethylat-(N²)-hydroxyphenylat-(9) $C_{23}H_{28}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{23}H_{26}N_4I_2$. *B.* Beim Erhitzen von 9-Phenyl-2.7-bis-dimethylamino-phenaziniumjodid mit Methyljodid auf 100° (BALLS, HEWITT, NEWMAN, *Soc.* 101, 1849).

2-Amino-7-anilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-amino-7-anilino-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-phenosafranin $C_{24}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 397)*. Das essigsaure Salz gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad N-[4-Sulfo-phenyl]-phenosafranin (KEHRMANN, HERZBAUM, *B.* 50, 878). Liefert bei Behandlung mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung eine Diazoverbindung, die beim Behandeln mit Alkohol N-Phenyl-aposafranin gibt (K., *B.* 50, 555).

2.7-Dianilino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2.7-dianilino-phenaziniumhydroxyd, N.N'-Diphenyl-phenosafranin $C_{30}H_{24}ON_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 397)*. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von N-Phenyl-aposafranin mit Anilin und salzsaurem Anilin auf ca. 180°, neben N-Phenyl-2-anilino-aposafranin (KEHRMANN, *B.* 50, 556).

---

[1]) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. *Hptw.*, *S. 331—333.*

2-Anilino-7-α-naphthylamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-anilino-7-α-naphthylamino-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-N′-α-naphthyl-phenosafranin $C_{34}H_{26}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat entsteht beim Schmelzen von N-Phenyl-6-chlor-aposafraninnitrat mit α-Naphthylamin (BALLS, HEWITT, NEWMAN, *Soc.* **101**, 1850). — Chlorid. Absorptionsspektrum: B., H., N. — Nitrat $C_{34}H_{25}N_4 \cdot NO_3$. Krystalle (aus Alkohol). Die alkoh. Lösung ist tiefblau.

2-Amino-7-benzalamino-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-amino-7-benzalamino-phenaziniumhydroxyd, N-Benzal-phenosafranin $C_{25}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{25}H_{19}N_4 \cdot Cl$. *B.* Beim Kochen von Phenosafraninchlorid mit Benzaldehyd in Wasser oder 50%igem Alkohol (BALLS, HEWITT, NEWMAN, *Soc.* **101**, 1847). Krystalle (aus 50%igem Alkohol).

2-Amino-7-[4-oxy-benzalamino]-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-amino-7-[4-oxy-benzalamino]-phenaziniumhydroxyd, N-[4-Oxy-benzal]-phenosafranin $C_{25}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{25}H_{19}ON_4 \cdot Cl$. *B.* Aus Phenosafraninchlorid und p-Oxy-benzaldehyd in heißem Wasser (BALLS, HEWITT, NEWMAN, *Soc.* **101**, 1848). Krystalle (aus Wasser).

2.7-Bis-acetamino-phenazin $C_{16}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 398*). Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150°, Versetzen des Reaktionsgemisches mit Salzsäure und Verseifen der ausgeschiedenen Diacetylderivate mit Schwefelsäure neben anderen Produkten die Salze des 9-Methyl-2.7-diamino-phenaziniumhydroxyds und des 10-Methyl-2.7-diamino-phenaziniumhydroxyds (KEHRMANN, RAMM, *B.* **51**, 386).

2-Amino-7-[4-sulfo-anilino]-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-amino-7-[4-sulfo-anilino]-phenaziniumhydroxyd, N-[4-Sulfo-phenyl]-phenosafranin $C_{24}H_{20}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. — Anhydroform $C_{24}H_{18}O_3N_4S$. Wurde nicht rein erhalten. *B.* Aus essigsaurem N-Phenyl-phenosafranin und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, HERZBAUM, *B.* **50**, 878). Rotbraune, krystallwasserhaltige Krystalle (aus 80%iger Essigsäure). Gibt das Wasser bei 165° noch nicht vollständig ab. Unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißer 80%iger Essigsäure mit violetter Farbe. Unlöslich in wäßr. Alkalilaugen. Löslich in alkoh. Alkalilaugen mit blauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser unter Ausscheidung der freien Sulfonsäure in Violett umschlägt. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck Sulfanilsäure ab.

2-Dimethylamino-7-[4-sulfo-anilino]-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-dimethylamino-7-[4-sulfo-anilino]-phenaziniumhydroxyd, N.N-Dimethyl-N′-[4-sulfo-phenyl]-phenosafranin $C_{26}H_{24}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. — Anhydroform $C_{26}H_{22}O_3N_4S$. *B.* Aus Indazin und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, HERZBAUM, *B.* **50**, 876). Braune Krystalle mit 1 H_2O (aus 60%igem Alkohol). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser mit violetter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser blau, mit sehr viel Wasser violett wird. Leicht löslich in alkoh. Alkalilauge. Wird beim Erhitzen mit 10%iger Salzsäure im Rohr auf 160° unter Bildung von Sulfanilsäure gespalten. Färbt tannierte Baumwolle aus heißer, schwach essigsaurer Lösung violett.

9-[4-Amino-phenyl]-2.7-diamino-phenaziniumhydroxyd, p-Amino-phenosafranin $C_{18}H_{17}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Sulfat entsteht beim Kochen von 9-[4-Acetamino-phenyl]-2.7-diamino-phenaziniumchlorid mit 10%iger Schwefelsäure (HAVAS, BERNHARD, *B.* **46**, 2726). — Sulfat. Krystalle. Absorptionsspektrum: H., B. — $2C_{18}H_{16}N_5 \cdot Cl + PtCl_4$.

9-[4-Acetamino-phenyl]-2.7-diamino-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{19}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation eines Gemisches von Anilin, p-Phenylendiamin und N-Acetyl-p-phenylendiamin (Höchster Farbw., D.R.P.

222418; *C.* 1910 II, 122; *Frdl.* 10, 312; HAVAS, BERNHARD, *B.* 46, 2726). Man behandelt 4.4'-Diamino-diphenylaminsulfat mit Natriumdichromat in Wasser, versetzt das erhaltene Indamin mit Calciumcarbonat und einer Lösung von N-Acetyl-p-phenylendiamin in verd. Salzsäure und oxydiert das Gemisch mit Natriumdichromat-Lösung bei Siedetemperatur (HA., B.). — Gibt beim Schmelzen mit Natriumsulfid, Schwefel und Kupfersulfat einen blauvioletten Schwefelfarbstoff (Hö. F.). — Chlorid. Krystalle (aus Wasser). Absorptionsspektrum: HA., B.

2. Diamine $C_{13}H_{12}N_4$.

1. ***5(bezw. 6)-Amino-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol*** $C_{13}H_{12}N_4$, Formel I bezw. II *(S. 399)*. Verwendung zur Darstellung von Bisazofarbstoffen: KYM, *B.* 44, 2931.

I. $H_2N\cdot$ … $C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ II. $H_2N\cdot$ … $C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

2. ***3.6-Diamino-2-methyl-phenazin*** $C_{13}H_{12}N_4$, Formel III.

3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenazin $C_{15}H_{16}N_4$, Formel IV *(S. 401)*. — Salzsaures Salz, Neutralrot, Toluylenrot $C_{15}H_{16}N_4+HCl$. Diffusion von Neutralrot

III. $H_2N\cdot$ … $\cdot CH_3$, $\cdot NH_2$ IV. $(CH_3)_2N\cdot$ … $\cdot CH_3$, $\cdot NH_2$

in Wasser und in Gelatine-Lösung: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* 87, 468. Kolloidchemische Untersuchungen an sauren, neutralen und alkalischen Lösungen: KRUYT, KOLTHOFF, *C.* 1917 II, 670. Einfluß von Neutralsalzen auf den Umschlagspunkt: MICHAELIS, RONA, *Bio. Z.* 23, 62. — Verwendung zur Vitalfärbung: SKRAUP, *B.* 49, 2142.

3.6-Diamino-2-methyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3.6-diamino-2-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{19}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Das Chlorid entsteht aus p-Chinon-bis-chlorimid und 3-Amino-4-methyl-diphenylamin in heißem Alkohol (SCHAPOSCHNIKOW, ORLOW, Ж. 42, 513; *C.* 1910 II, 481). — Ziemlich leicht löslich in Wasser mit roter Farbe. Löslich in Äther mit orangeroter Farbe und schwacher Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Die Salze liefern beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung und nachfolgenden Verkochen mit Alkohol 10-Phenyl-3-amino-2-methyl-phenaziniumhydroxyd(?). — Chlorid $C_{19}H_{17}N_4\cdot Cl$. Gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser mit dunkelroter Farbe, sehr leicht in Alkohol mit roter Farbe und gelbbrauner Fluorescenz. Löst sich in konz. Salzsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Blau und Violett in Rot übergeht. Gibt mit Metallsalzen schwer lösliche Doppelsalze. — $(C_{19}H_{17}N_4)_2Cr_2O_7$ (bei 110°).

$H_2N\cdot$ … $\cdot CH_3$, $\cdot NH_2$; HO C_6H_5

3.6-Bis-acetamino-2-methyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3.6-bis-acetamino-2-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{23}H_{22}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel[1]). — Chlorid $C_{23}H_{21}O_2N_4\cdot Cl$. *B.* Aus 10-Phenyl-3.6-diamino-2-methyl-phenaziniumhydroxyd beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (SCHAPOSCHNIKOW, ORLOW, Ж. 42, 516; *C.* 1910 II, 481). — Gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol), ziegelrote Krystalle (aus Eisessig). Ziemlich leicht löslich in Wasser mit gelbbrauner Farbe, schwer löslich in Alkohol mit orangeroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die beim Verdünnen über Grün und Blau in Rot übergeht. — $(C_{23}H_{21}O_2N_4)_2Cr_2O_7$. Ziegelrotes Pulver.

$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$ … $\cdot CH_3$, $\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$; HO C_6H_5

3. 3.6-Diamino-2.7-dimethyl-phenazin $C_{14}H_{14}N_4$, Formel V.

3-Amino-6-methylamino-2.7-dimethyl-phenazin-hydroxymethylat-(10), 3-Amino-6-methylamino-2.7.10-trimethyl-phenaziniumhydroxyd $C_{16}H_{20}ON_4$, Formel VI[1]). — Chlorid $C_{16}H_{19}N_4\cdot Cl$. *B.* Aus 5-Nitroso-2-methylamino-toluol *(Hptw. Bd.*

V. $CH_3\cdot$, $H_2N\cdot$ … $\cdot CH_3$, $\cdot NH_2$ VI. $CH_3\cdot$, $CH_3\cdot NH\cdot$ … $\cdot CH_3$, $\cdot NH_2$; HO CH_3

[1]) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. *Hptw., S. 331—333.*

VII, S. 648) und 2-Amino-4-methylamino-toluol beim Kochen in alkoh. Salzsäure (DURAND, HUGUENIN & Co., D.R.P. 282346; *C.* **1915** I, 586; *Frdl.* **12**, 235).

3-Amino-6-äthylamino-2.7-dimethyl-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-3-amino-6-äthylamino-2.7-dimethyl-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{24}ON_4$, s. nebenstehende Formel [1]). — Chlorid $C_{18}H_{23}N_4 \cdot Cl$. *B.* Aus 5-Nitroso-2-äthylamino-toluol und 2-Amino-4-äthylamino-toluol beim Kochen in alkoh. Salzsäure (DURAND, HUGUENIN & Co., D.R.P. 282346; *C.* **1915** I, 586; *Frdl.* **12**, 235).

3.6-Diamino-2.7-dimethyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3.6-diamino-2.7-dimethyl-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel [1]). *B.* Das Chlorid entsteht aus Toluchinon-bis-chlorimid und 3-Amino-4-methyl-diphenylamin in siedendem Alkohol (ORLOW, Ж. **42**, 942; *C.* **1910** II, 1761). Das Chlorid entsteht bei Einw. von Ammoniak auf 10-Phenyl-3-acetamino-2.7-dimethyl-phenaziniumchlorid in Alkohol (O., Ж. **42**, 948). — Löslich in Äther, schwer löslich in Wasser mit orangeroter Farbe und schwach orangefarbener Fluorescenz. — Chlorid $C_{20}H_{19}N_4 \cdot Cl$. Gelblichgrüne Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit rotgelber Farbe, in Alkohol und Eisessig mit rosa Farbe und gelbbrauner Fluorescenz. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen über Blau in Rot übergeht. Schwer löslich in konz. Salzsäure mit bläulicher Farbe, die beim Verdünnen über Violett in Rosa umschlägt. Gibt mit Metallsalzen schwer lösliche Salze. — $(C_{20}H_{19}N_4)_2Cr_2O_7$.

Safranin des Handels. Gemisch wechselnder Zusammensetzung; Hauptbestandteile: **10-Phenyl-3.6-diamino-2.7-dimethyl-phenaziniumchlorid** $C_{20}H_{19}N_4 \cdot Cl$ (Formel I), **10-o-Tolyl-3.6-diamino-2.7-dimethyl-phenaziniumchlorid** $C_{21}H_{21}N_4 \cdot Cl$ (Formel II)

I. II.

neben anderen Homologen oder Isomeren [1]) *(S. 403)*. *B.* Aus salzsaurem 2.5-Diamino-toluol, Anilin und o-Toluidin beim Erhitzen mit Kaliumchlorat in Gegenwart von wasserhaltigem Magnesiumchlorid auf 130° (K. A. HOFMANN, QUOOS, SCHNEIDER, *B.* **47**, 1994). — Über die Adsorption durch Fasertonerde, Bolus und Blutkohle aus wäßr. Lösung vgl. FREUNDLICH, POSER, *C.* **1915** I, 778. Adsorption von Safranin aus wäßr. Lösungen durch Asbest und Sand: VIGNON, *C. r.* **151**, 73; *Bl.* [4] **7**, 782. Über die innere Reibung wäßriger und alkoholischer Lösungen vgl. FRANK, *C.* **1913** I, 1746. Diffusion von Safranin in Wasser: VIGNON, *C. r.* **150**, 620; *Bl.* [4] **7**, 293. Diffusion von Safranin in Wasser und Gelatine-Lösung: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 469. Lichtabsorption der alkoh. Lösung im sichtbaren Gebiet: KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **46**, 2132. — Geschwindigkeit der Reduktion durch Natriumhypophosphit + Natriumdisulfit in schwefelsaurer Lösung: ORLOW, Ж. **46**, 553; *C.* **1914** II, 375. Eine alkal. Safranin-Lösung wird durch kurzes Erwärmen mit Glucose und verschiedenen anderen Kohlenhydraten entfärbt (HASSELBALCH, LINDHARD, *Bio. Z.* **27**, 279). Liefert beim Kochen mit Quecksilberacetat und Essigsäure einen quecksilberhaltigen, braunroten, in Wasser schwer löslichen Farbstoff (FAHLBERG, LIST & Co., D.R.P. 286097; *C.* **1915** II, 569; *Frdl.* **12**, 860). Gibt mit Trypsin in neutraler oder schwach alkalischer Lösung einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag (HOLZBERG, *J. biol. Chem.* **14**, 335). — Farbreaktion bei der aufeinanderfolgenden Einw. von Brom, Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat oder α-Naphthol und Natriumcarbonat: MATHEWSON, *Chem. N.* **107**, 265. Farbänderung von Safranin beim Verdünnen mit Wasser: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1341. — Gallocarbonsaures Salz. Braunes Pulver. Fast unlöslich in Wasser (BAYER & Co., D.R.P. 285500; *C.* **1915** II, 374; *Frdl.* **12**, 890). Wird durch Mineralsäuren in seine Komponenten gespalten.

N-Alkyl-Derivate des Safranins. Lichtabsorption der alkoh. Lösungen von Monoäthyl-, Diäthyl- und Tetraäthylsafranin im sichtbaren Gebiet: KEHRMANN, HAVAS, GRANDMOUGIN, *B.* **46**, 2133.

4. 5(bezw. 6)-[β-Amino-äthyl]-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol

$C_{15}H_{16}N_4$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 5(bezw. 6)-[β-Acetamino-äthyl]-2-[4-amino-phenyl]-

III. IV.

[1]) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. *Hptw.*, *S. 331—333.*

benzimidazol beim Kochen mit starker Salzsäure (MARON, D.R.P. 294085; *C.* 1916 II, 706; *Frdl.* 13, 904). — Hydrochlorid. Schmilzt nicht bis 325°. Sehr schwer löslich in Alkohol mit violetter Fluorescenz, leicht löslich in Wasser.

5 (bezw. 6)-[β-Acetamino-äthyl]-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol $C_{17}H_{18}ON_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3{<}{}^{N}_{NH}{>}C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-[2-amino-4-(β-acetamino-äthyl)-anilid] durch Kochen mit Eisessig (MARON, D.R.P. 294085; *C.* 1916 II, 706; *Frdl.* 13, 904). — F: 310—311°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löslich in Säuren.

5. Diamine $C_nH_{2n-16}N_4$.

1. Diamine $C_{15}H_{14}N_4$.

1. *5 (bezw. 4) - Amino - 2 - phenyl-4 (bezw. 5)-[2-amino-phenyl]-imidazol* $C_{15}H_{14}N_4$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C{=}C(NH_2)$ ... $\begin{matrix} H_2N\cdot C_6H_4\cdot C\text{—}N \\ H_2N\cdot C\cdot NH \end{matrix}{>}C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot NH \\ H_2N\cdot C\text{—}N \end{matrix}{>}C\cdot C_6H_5$.

5 (bezw. 4) - Amino - 2 - phenyl - 4 (bezw. 5) - [5 - brom - 2 - amino - phenyl] - imidazol $C_{15}H_{13}N_4Br$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot C\text{—}N \\ H_2N\cdot C\cdot NH \end{matrix}{>}C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot C\cdot NH \\ H_2N\cdot C\text{—}N \end{matrix}{>}C\cdot C_6H_5$. Diese Konstitution kommt nach FARGHER (*Soc.* 117 [1920], 671) vielleicht der Verbindung $C_{15}H_{13}N_4Br$ (S. 261) zu.

2. *5 (bezw. 6)-Amino-2-[4-amino-styryl]-benzimidazol* $C_{15}H_{14}N_4$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 5(bezw. 6)-Nitro-2-[4-nitro-styryl]-benzimidazol oder aus 5(bezw. 6)-Acetamino-2-[4-nitro-styryl]-benzimidazol beim Kochen mit Zinn und alkoh. Salzsäure (KYM, JURKOWSKI, *B.* 49, 2691; K., D.R.P. 288190; *C.* 1915 II, 1268; *Frdl.* 12, 137). — Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure mit verd. Ammoniak gefällt). F: 237—238°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, löslich in kaltem Eisessig mit tiefgelber Farbe, leicht löslich in heißem Alkohol mit grüner Fluorescenz, die bei starker Verdünnung mit Alkohol oder Äther in Blauviolett übergeht. Löslich in Natronlauge.

I. $H_2N\cdot C_6H_3{<}{}^{N}_{NH}{>}C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ II. $H_2N\cdot C_6H_3{<}{}^{NH}_{N}{>}C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

5 (bezw. 6) - Acetamino - 2 - [4 - acetamino - styryl] - benzimidazol $C_{19}H_{18}O_2N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}{}^{N}_{NH}{>}C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5(bezw. 6)-Amino-2-[4-amino-styryl]-benzimidazol beim Behandeln mit wenig Essigsäureanhydrid (KYM, JURKOWSKI, *B.* 49, 2692). — Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz.

2. 5-[4-Amino-phenyl]-3-[4-amino-styryl]-Δ²-pyrazolin $C_{17}H_{18}N_4$ = $\begin{matrix} H_2C\text{———}C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$

1-Phenyl-5-[4-dimethylamino-phenyl]-3-[4-dimethylamino-styryl]-Δ²-pyrazolin $C_{27}H_{30}N_4$ = $\begin{matrix} H_2C\text{————}C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzalaceton und Phenylhydrazin beim Kochen in Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig (STRAUS, *B.* 51, 1471). — Gelbe, grün fluorescierende Nadeln (aus Essigester). F: 192°. Fluoresciert unter der Einw. von Röntgenstrahlen (ST., *B.* 51, 1464).

6. Diamine $C_nH_{2n-18}N_4$.

3.3'-Diamino-diindolyl-(2.2') $C_{16}H_{14}N_4$ = $C_6H_4{<}{}^{C(NH_2)}_{NH}{>}C.C{<}{}^{C(NH_2)}_{NH}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Indigo-diimid beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zinnchlorür in alkoholisch-wäßriger Salzsäure (MADELUNG, *A.* 405, 85). Aus Dehydroindigo-dioxim und alkoholisch-alkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbad (M., *A.* 405, 76). —

Grünliche Nadeln. — Sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff. Das salzsaure Salz liefert beim Erwärmen mit Ferrichlorid auf dem Wasserbad Indigo-diimid. — $C_{16}H_{14}N_4 + 2HCl + 2^1/_4H_2O$. Grünlichgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). — Zinnchlorür-Doppelsalz. Gelbe Prismen.

3.3'-Bis-[carbäthoxy-amino]-diindolyl-(2.2') $C_{22}H_{22}O_4N_4$ = $C_6H_4<\underset{NH}{C(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)}>C\cdot C<\underset{NH}{C(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)}>C_6H_4$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3.3'-Diamino-diindolyls-(2.2') beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in Alkohol und wenig Pyridin (MADELUNG, *A.* **405**, 77). — Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln außer in Pyridin.

7. Diamine $C_nH_{2n-20}N_4$.

1. Diamine $C_{16}H_{12}N_4$.

1. ***3.4-Diamino-1.2-benzo-phenazin*** (5.6-Diamino-naphthophenazin) $C_{16}H_{12}N_4$, Formel I.

3-Anilino-4-acetamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-anilino-4-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, N-Phenyl-5-acetamino-rosindulin $C_{30}H_{24}O_2N_4$, Formel II (*S. 405*). *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung des Chlorids oder Nitrats des 10-Phenyl-4-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyds (S. 644) mit Anilin (KEHRMANN, CORDONE, *B.* **46**, 2979).

I. II.

2. ***5.7-Diamino-1.2-benzo-phenazin*** (2.4-Diamino-naphthophenazin) $C_{16}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pikryl-β-naphthylamin beim Kochen mit Zinnchlorür in alkoh. Schwefelsäure (KEHRMANN, RIERA Y PUNTI, *B.* **44**, 2619). — Rote Blättchen (aus Nitrobenzol). Sublimiert gegen 320° unter teilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther mit gelblichroter Farbe; ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichorangeroter Farbe, die bei allmählichem Verdünnen mit Wasser über Fuchsinrot in Schmutziggrün übergeht.

5.7-Bis-acetamino-1.2-benzo-phenazin $C_{20}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Diamino-1.2-benzo-phenazin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (KEHRMANN, RIERA Y PUNTI, *B.* **44**, 2619). — Gelbe Blätter (aus Diphenylamin). Schmilzt gegen 340° unter teilweiser Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform mit gelber Farbe, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, sehr leicht in Diphenylamin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig rotvioletter Farbe.

3. ***6.8-Diamino-1.2-benzo-phenazin*** (1.3-Diamino-naphthophenazin) $C_{16}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pikryl-α-naphthylamin beim Kochen mit Zinnchlorür in alkoh. Schwefelsäure (KEHRMANN, RIERA Y PUNTI, *B.* **44**, 2620). — Dunkelrote Krystalle (aus Xylol). Sublimiert unter Zersetzung bei 290—300°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform mit orangeroter Farbe, ziemlich leicht löslich in siedendem Xylol und Nitrobenzol mit roter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die durch allmählichen Zusatz von Wasser über Bordeauxrot in Schmutziggrün übergeht.

6.8-Diamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-6.8-diamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{17}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel[1]). — Chlorid $C_{17}H_{15}N_4\cdot Cl$. *B.* Aus 6.8-Bis-acetamino-1.2-benzo-phenazin durch Einw. von Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150° und Kochen des entstandenen 10-Methyl-6.8-bis-acetamino-1.2-benzo-phenaziniumsulfats mit Salzsäure

[1]) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. *Hptw.*, *S. 331—333.*

(KEHRMANN, RIERA Y PUNTI, *B.* **44**, 2621). Dunkelrote Nadeln (aus Wasser durch Salzsäure gefällt). Die wäßr. Lösung ist in dicken Schichten schmutzig rot, in dünnen olivgrün. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schmutzigbordeauxroter Farbe, die bei Zusatz von Wasser über Violettrot in Olivbraun übergeht. — $2C_{17}H_{15}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Grauschwarzes, krystallinisches Pulver.

6.8-Bis-acetamino-1.2-benzo-phenazin $C_{20}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.8-Diamino-1.2-benzo-phenazin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (KEHRMANN, RIERA Y PUNTI, *B.* **44**, 2620). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 320° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die durch Verdünnen mit Wasser und Erwärmen in Bordeauxrot übergeht.

NH·CO·CH₃ · N · N · NH·CO·CH₃

4. ***6.5′-Diamino-[benzo-1′.2′:1.2-phenazin]*** (3.9-Diamino-naphthophenazin) $C_{16}H_{12}N_4$, Formel I.

10-p-Tolyl-6-dimethylamino-5′-p-toluidino-[benzo-1′.2′:1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{32}H_{30}ON_4$, Formel II[1]). *B.* Aus N.N′-Di-p-tolyl-naphthylendiamin-(2.7) und p-Nitroso-

I. H₂N · N · N · NH₂ II. CH₃·C₆H₄·NH · N · N · N(CH₃)₂ · HO · C₆H₄·CH₃

dimethylanilinhydrochlorid (DURAND & HUGUENIN, D.R.P. 40886; *Frdl.* **1**, 278; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 954). — Chlorid $C_{32}H_{29}N_4 \cdot Cl$. Wird unter der Bezeichnung Basler Blau R als Farbstoff benutzt. Verwendung zur Vitalfärbung: HÖBER, NAST, *Bio. Z.* **50**, 424.

10-p-Tolyl-6-diäthylamino-5′-p-toluidino-[benzo-1′.2′:1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{34}H_{34}ON_4$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Aus N.N′-Di-p-tolyl-naphthylendiamin-(2.7) und p-Nitroso-diäthylanilinhydrochlorid (DURAND & HUGUENIN, D. R. P. 40886; *Frdl.* **1**, 278; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 954). — Chlorid $C_{34}H_{33}N_4 \cdot Cl$. Findet unter der Bezeichnung Basler Blau BB als Farbstoff Anwendung. Über die Verwendung zur Vitalfärbung vgl. HÖBER, NAST, *Bio. Z.* **50**, 425.

CH₃·C₆H₄·NH · N · N · N(C₂H₅)₂ · HO · C₆H₄·CH₃

2. 3.6-Diamino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin (3.6-Diamino-2-methyl-naphthophenazin) $C_{17}H_{14}N_4$, Formel III.

6-Amino-3-äthylamino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin $C_{19}H_{18}N_4$, Formel IV. *B.* Aus 4-Nitroso-1-äthylamino-naphthalinhydrochlorid und 2.4-Diamino-toluol beim Erwärmen in 50%iger Essigsäure (KEHRMANN, *B.* **50**, 561). — $C_{19}H_{18}N_4 + HCl$. Grüne Krystalle

III. N · CH₃ · H₂N · N · NH₂ IV. N · CH₃ · C₂H₅·NH · N · NH₂

(aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol mit fuchsinroter Farbe und orangegelber Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bei Zusatz von Wasser über Violett in Rot umschlägt.

3.6-Diamino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxy-phenylat-(10), 10-Phenyl-3.6-diamino-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{23}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 2-Amino-4-anilino-1-methyl-benzol und Naphthochinon-(1.4)-bis-chlorimid in Alkohol auf dem Wasserbad (ORLOW, Ж. **42**, 523; *C.* **1910 II**, 481). — Löslich in Äther mit orangeroter Farbe und orangeroter Fluorescenz, schwer löslich in Wasser mit rosa Farbe und orangeroter Fluorescenz. — Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure und Aufbewahren

N · CH₃ · H₂N · N · NH₂ · HO · C₆H₅

1) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. *Hptw.*, S. 331—333.

der erhaltenen Diazonium-Lösung 3-Amino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10). — Chlorid $C_{23}H_{19}N_4\cdot Cl$. Gelblichgrüne Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit rosa Farbe, bläulichem Schein und schwacher orangeroter Fluorescenz, leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit rosa Farbe und starker orangeroter Fluorescenz. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe, die beim Verdünnen über Blau und Violett in Rosa umschlägt. Löst sich in konz. Salzsäure mit bläulicher Farbe, die beim Verdünnen in Rosa übergeht, in konz. Salpetersäure mit gelbroter Farbe, die beim Verdünnen in Schmutzigrosa übergeht. Gibt mit Metallsalzen schwer lösliche Doppelsalze. — $(C_{23}H_{19}N_4)_2Cr_2O_7$. Grüne Krystalle (aus Wasser).

8. Diamine $C_nH_{2n-24}N_4$.

6.7-Diamino-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{20}H_{16}N_4$, Formel I.

6-Amino-7-anilino-2.3-diphenyl-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1), 6-Amino-7-anilino-1.2.3-triphenyl-chinoxaliniumhydroxyd $C_{32}H_{26}ON_4$, Formel II. *B.* Das

I. [H_2N, H_2N, N, N, C_6H_5, C_6H_5] II. [H_2N, $C_6H_5\cdot HN$, N, N, C_6H_5, C_6H_5, HO, C_6H_5]

Chlorid entsteht beim Erwärmen von Benzil mit 1.5-Diamino-2.4-dianilino-benzolhydrochlorid in Eisessig unter Zusatz von verd. Salzsäure (KEHRMANN, *B.* 50, 558). — Anhydrobase $C_{32}H_{24}N_4$. *B.* Durch Zusatz von Natriumcarbonat zur heißen wäßrigen Lösung des Chlorids (K.). Metallisch grünglänzende Blättchen (aus Benzol). F: 235°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser erst blau, dann rotviolett wird. — Chlorid $C_{32}H_{25}N_4\cdot Cl$. Metallisch grünglänzende Nadeln. — Nitrat $C_{32}H_{25}N_4\cdot NO_3$. Messingglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{32}H_{25}N_4\cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelrotes, bronzeglänzendes Pulver. — $(C_{32}H_{25}N_4)_2Cr_2O_7$. Rotbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser.

9. Diamine $C_nH_{2n-26}N_4$.

Diamine $C_{20}H_{14}N_4$.

1. ***3.6-Diamino-1.2; 7.8-dibenzo-phenazin*** $C_{20}H_{14}N_4$, Formel III.

10-α-Naphthyl-3.6-diamino-1.2; 7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd $C_{30}H_{22}ON_4$, Formel IV *(S. 417)*[1]. — Magdalarot *(S. 418)*. Fluorescenzstärke der Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln: LÉPINE, *Ann. Physique* [9] 4, 221.

III. [N, N, H_2N, NH_2] IV. [N, N, H_2N, NH_2, HO, $C_{10}H_7$]

2. ***x.x-Diamino-[1.2; 5.6-dibenzo-phenazin], Diamino-asymm.-diang.-dinaphthazin*** $C_{20}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 418)*. Zur Bildung aus x.x-Dinitro-[1.2; 5.6-dibenzo-phenazin] vgl. REITZENSTEIN, ANDRE, *J. pr.* [2] 87, 114.

[N, N, $(NH_2)_2$]

3. ***6.7-Diamino-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 6.7-Diamino-[phenanthreno-9'.10': 2.3-chinoxalin]*** $C_{20}H_{14}N_4$, Formel V.

V. [N, N, NH_2, NH_2] VI. [N, N, NH_2, $NH\cdot C_6H_5$, HO, C_6H_5]

[1]) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. *Hptw.*, *S. 331—333.*

7-Amino-6-anilino-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-amino-6-anilino-1.2; 3.4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, 2-Amino-3-anilino-flavindulin $C_{32}H_{24}ON_4$, Formel VI [1]) auf S. 661 *(S. 419)*. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Phenanthrenchinon und 1.5-Diamino-2.4-dianilino-benzol in heißem Eisessig unter Zusatz von verd. Salzsäure (KEHRMANN, *B.* **50**, 558).

C. Triamine.

3.4.5-Triamino-Δ^2-pyrazolin $C_3H_9N_5$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot HC\text{———}C\cdot NH_2 \\ H_2N\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ ist desmotrop mit 4.5-Diamino-pyrazolidon-(3)-imid, S. 671.

D. Tetraamine.

3.6.3'.6'-Tetraamino-diacridyl-(9.9') $C_{26}H_{20}N_6$, s. nebenstehende Formel.

$H_2N\cdot$[Acridin]$\cdot NH_2$ — $H_2N\cdot$[Acridin]$\cdot NH_2$ (verknüpft in 9.9')

3.6.3'.6'-Tetraamino-diacridyl-(9.9')-bis-hydroxymethylat-(10.10') („Bis-trypaflavin") $C_{28}H_{28}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Zinkchlorid-Doppelsalz entsteht aus 10-Methyl-3.6-diamino-acridon beim Erwärmen mit Zinkstaub und 1 n-Salzsäure auf 50° (EHRLICH, BENDA, *B.* **46**, 1946; vgl. a. CASSELLA & Co., D.R.P. 278509; *C.* **1914** II, 1015; *Frdl.* **12**, 239). — Gibt mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung eine indigoblaue Diazo-Lösung, aus der beim Eingießen in Soda-Lösung rote Flocken ausfallen. — Nitrat $C_{28}H_{26}N_6(NO_3)_2$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem, sehr leicht in lauwarmem Wasser mit orangegelber Farbe. Löslich in heißem Alkohol und Methanol mit orangegelber Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit stark orangeroter Farbe. Gibt mit konz. Alkalilauge purpurrote Flocken, die sich beim Verdünnen mit Wasser mit orangeroter Farbe lösen. Salpetersäure (1:10) fällt zinnoberrote Flocken aus. Auf Zusatz von starker Salzsäure wird die wäßrige Lösung rosa. — $C_{28}H_{26}N_6Cl_2 + ZnCl_2$. Zinnoberrote Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Methanol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe und grüner Fluorescenz; bei sehr starker Verdünnung mit Wasser verschwindet die Fluorescenz, und die Lösung wird rosa.

$H_2N\cdot$[Acridin, N(HO)(CH_3)]$\cdot NH_2$ — $H_2N\cdot$[Acridin, N(HO)(CH_3)]$\cdot NH_2$

3.6.3'.6'-Tetrakis-dimethylamino-diacridyl-(9.9')-bis-hydroxymethylat-(10.10') („Bis-acridiniumorange") $C_{36}H_{44}O_2N_6$, s. untenstehende Formel. *B.* Das Zinkchlorid-

$(CH_3)_2N\cdot$[Acridin, N(HO)(CH_3)]$\cdot N(CH_3)_2$ — $(CH_3)_2N\cdot$[Acridin, N(HO)(CH_3)]$\cdot N(CH_3)_2$

Doppelsalz entsteht aus 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-acridon beim Erwärmen mit Zinkstaub und 1 n-Salzsäure auf 65° (EHRLICH, BENDA, *B.* **46**, 1950; vgl. a. CASSELLA & Co., D.R.P. 278509; *C.* **1914** II, 1015; *Frdl.* **12**, 239). — Nitrat $C_{36}H_{42}N_6(NO_3)_2$. Grüne, bronzeglänzende Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Färbt tannierte Baumwolle und Seide in rosaroten Tönen an. — $C_{36}H_{42}N_6Cl_2 + ZnCl_2$. Rote Nadeln (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol mit rosa Farbe, schwer in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe und hellgrüner Fluorescenz; beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Fluorescenz, und die Lösung wird fuchsinrot. Liefert bei weiterem Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure eine gelbe, grün fluorescierende Lösung, die beim Behandeln mit Ferrichlorid, Bleidioxyd, Dichromat oder Wasserstoffperoxyd das Ausgangsmaterial zurückliefert.

---

[1]) Zur Konstitution der Salze und Anhydrobasen der Aminophenazin-Reihe vgl. *Hptw., S. 331–333.*

E. Oxy-amine.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$.

1. Aminoderivate des 5(bezw.3)-Oxy-3(bezw.5)-methyl-pyrazols $C_4H_6ON_2$.

4-Amino-5-oxy-3-methyl-pyrazol $C_4H_7ON_3 = \begin{array}{l} H_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ HO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. Derivate, die sich von der desmotropen Form 5-Oxo-4-imino-3-methyl-pyrazolidin ableiten lassen, s. S. 299ff.

1-Phenyl-4-isovalerylamino-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{23}O_2N_3 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C\text{————}C\cdot CH_3 \\ \quad C_2H_5\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol und Isovaleriansäure bei 170° (Höchster Farbw., D.R.P. 238373; *C.* **1911** II, 1184; *Frdl.* **10**, 1140). — Nadeln (aus Äther). F: 115°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

1-Phenyl-4-isovalerylamino-5-isovaleryloxy-3-methyl-pyrazol $C_{20}H_{27}O_3N_3 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C\text{————}C\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) mit überschüssigem Isovaleriansäureanhydrid auf höhere Temperatur (Höchster Farbw., D.R.P. 238373; *C.* **1911** II, 1184; *Frdl.* **10**, 1140). — Krystalle (aus Ligroin). F: 122—123°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkalilaugen.

1-Phenyl-4-[α-brom-isovalerylamino]-5-[α-brom-isovaleryloxy]-3-methyl-pyrazol $C_{20}H_{25}O_3N_3Br_2 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot C\text{————}C\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus salzsaurem 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) und α-Brom-isovalerylbromid in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat im Kohlendioxyd-Strom (Höchster Farbw., D.R.P. 238373; *C.* **1911** II, 1184; *Frdl.* **10**, 1140). — Krystalle (aus Ligroin). F: 114—116°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-Phenyl-4-benzamino-5-benzoyloxy-3-methyl-pyrazol $C_{24}H_{19}O_3N_3 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C\text{————}C\cdot CH_3 \\ \quad C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus salzsaurem 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5), Benzoylchlorid und Natronlauge (AUWERS, *A.* **378**, 235). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin.

1-[4-Amino-phenyl]-4-amino-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol, 4.Bz4-Diamino-pseudothiopyrin $C_{11}H_{14}N_4S = \begin{array}{l} \quad H_2N\cdot C\text{————}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus 4.Bz4-Dinitro-pseudothiopyrin (S. 101) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **378**, 347). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Färbt sich an der Luft rötlich. F: 115°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

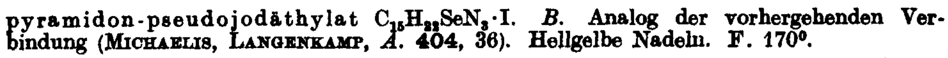
1-[4-Acetamino-phenyl]-4-acetamino-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol, 4.Bz4-Bis-acetamino-pseudothiopyrin $C_{15}H_{18}O_2N_4S = \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C\text{————}C\cdot CH_3 \\ \quad CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. F: 235° (MICHAELIS, *A.* **378**, 347).

1-Phenyl-4-dimethylamino-5-methylselen-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{14}H_{21}ON_3Se = \begin{array}{l} \quad (CH_3)_2N\cdot C\text{————}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot Se\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid, Selenopyramidon-pseudojodmethylat $C_{14}H_{20}SeN_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Selenopyramidon (S. 675) mit Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 35). Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-Phenyl-4-dimethylamino-5-äthylselen-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{15}H_{23}ON_3Se = \begin{array}{l} \quad (CH_3)_2N\cdot C\text{————}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot Se\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid, Seleno-

pyramidon-pseudojodäthylat $C_{15}H_{22}SeN_3 \cdot I$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 36). Hellgelbe Nadeln. F. 170°.

1.1'-Diphenyl-4.4'-bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-[dipyrazolyl-(5.5')-diselenid]-bis-hydroxymethylat-(2.2') $C_{26}H_{36}O_2N_6Se_2$ =



$CH_3 \cdot C$———$C \cdot N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N \cdot C$———$C \cdot CH_3$
$(HO)(CH_3)N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot Se$———$Se \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. — Dijodid $C_{26}H_{34}Se_2N_6 \cdot I_2$. *B.* Aus Selenopyramidon (S. 675) in Alkohol und der berechneten Menge Jod (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 35). Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Phenyl-4-dimethylamino-5-chlorselen-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_3ClSe$ = $(CH_3)_2N \cdot C$———$C \cdot CH_3$ / $ClSe \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Chlorid $C_{13}H_{17}ClSeN_3 \cdot Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Selenopyramidon (S. 675) in Chloroform (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 34). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 197°. Löslich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe, schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

1-Phenyl-4-dimethylamino-5-bromselen-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_3BrSe$ = $(CH_3)_2N \cdot C$———$C \cdot CH_3$ / $BrSe \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Bromid $C_{13}H_{17}BrSeN_3 \cdot Br$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Selenopyramidon (S. 675) in Chloroform (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 34). Rotgelbes Pulver. F: 203°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform.

1-Phenyl-4-dimethylamino-5-jodselen-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_3ISe$ = $(CH_3)_2N \cdot C$———$C \cdot CH_3$ / $ISe \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{13}H_{17}ISeN_3 \cdot I$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Jod auf Selenopyramidon (S. 675) in Alkohol (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 35). Rotbraunes Pulver.

2. Aminoderivat des 4(bezw.5)-[α-Oxy-äthyl]-imidazols $C_5H_8ON_2$.

4(bezw.5)-[β-Amino-α-oxy-äthyl]-imidazol, Aminomethyl-[imidazyl-(4bezw.5)]-carbinol $C_5H_9ON_3$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C$—$N$ / $HC \cdot NH$ >CH bezw. $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C \cdot NH$ / HC—N >CH. *B.* Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Imidazol-aldehyd-(4bezw. 5)-cyanhydrin (S. 559) in verd. Salzsäure unter Kühlung (PYMAN, *Soc.* **109**, 197). — Physiologische Wirkung: DALE, *Soc.* **109**, 189. — $C_5H_9ON_3 + 2HCl$. Nadeln. F: 216° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_5H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Orange Prismen. Zersetzt sich bei 244° (korr.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Pikrat $C_5H_9ON_3 + 2C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Orangegelbe Platten (aus Wasser). F: 225° (korr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

b) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_2$.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_4H_4ON_2$.

1. *Aminoderivat des 2-Oxy-pyrimidins* $C_4H_4ON_2$.

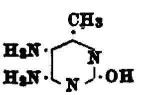
4.5-Diamino-2-oxy-pyrimidin $C_4H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin, S. 409.

2. *Aminoderivat des 4-Oxy-pyrimidins* $C_4H_4ON_2$.

2.5.6-Triamino-4-oxy-pyrimidin $C_4H_7ON_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5.6-Diamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin, S. 696.

2. Aminoderivat des 2-Oxy-4-methyl-pyrimidins $C_5H_6ON_2$.

5.6-Diamino-2-oxy-4-methyl-pyrimidin $C_5H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-5.6-diimino-4-methyl-hexahydropyrimidin, S. 414.



c) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_2$.

1. Aminoderivate des 2-Oxy-phenazins $C_{12}H_8ON_2$.

3-Amino-2-oxy-phenazin $C_{12}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 430)*. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-benzochinon-(1.4) und salzsaurem o-Phenylendiamin in siedendem Alkohol (KEHRMANN, KISSINE, *B.* 47, 3100). — $C_{12}H_9ON_3 + HCl$. Braunviolette Nadeln.

3-Anilino-2-oxy-phenazin $C_{18}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Anilino-2-oxy-benzochinon-(1.4) und salzsaurem o-Phenylendiamin in siedendem Alkohol (KEHRMANN, CORDONE, *B.* 46, 3013). — Hellbräunlichrote Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig grün, die Lösung in verd. Alkalilauge goldgelb.

4-Amino-2-acetoxy-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-4-amino-2-acetoxy-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{17}O_3N_3$, s. untenstehende Formel. — Chlorid. *B.* Man schüttelt das Sulfat des 1-Amino-aposafranons bei Zimmertemperatur mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat und sättigt die mit Wasser versetzte, fuchsinrote Lösung mit Kochsalz (KEHRMANN, MASSLENIKOFF, *B.* 45, 2894). Dunkelbraunviolettes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violettroter Farbe. Die gelbgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Eis violettrot. Liefert beim Behandeln mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder beim schwachen Erwärmen mit Natriumdicarbonat-Lösung 1-Amino-aposafranon. — $2C_{20}H_{16}O_2N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 115°). Dunkelviolettbraune Krystalle. Unlöslich in Wasser.

4-Acetamino-2-oxy-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-4-acetamino-2-oxy-phenaziniumhydroxyd, 1-Acetamino-aposafranon $C_{20}H_{17}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{20}H_{15}O_2N_3$. *B.* Beim Erwärmen des Sulfats des 1-Amino-aposafranons mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad und Versetzen der entstandenen, mit Wasser verdünnten Lösung mit Ammoniak (KEHRMANN, MASSLENIKOFF, *B.* 45, 2893). Grünschwarze Krystalle mit blauem Reflex (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser. Die Lösung in Alkohol ist blaugrün. Die gelblichgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Eis rot und nach dem Neutralisieren blaugrün.

4-Acetamino-2-acetoxy-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-4-acetamino-2-acetoxy-phenaziniumhydroxyd $C_{22}H_{19}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid. *B.* Man erwärmt 1-Acetamino-aposafranon mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad und fällt die mit Wasser verdünnte Lösung mit Kochsalz (KEHRMANN, MASSLENIKOFF, *B.* 45, 2894). Ziegelrotes Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem Wasser mit dunkelorangeroter Farbe. Die gelblichgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Eis ziegelrot. — $2C_{22}H_{18}O_3N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Ziegelrotes Krystallpulver; unlöslich in Wasser.

7-Amino-2-oxy-phenazin $C_{12}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 432)*. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) in verd. Ammoniak unter Einblasen von Luft (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* 45, 3442). — Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in Benzol und Ligroin.

7-Acetamino-2-acetoxy-phenazin $C_{16}H_{13}O_3N_3 = N_2C_{12}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 433)*. Gelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 275° (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* 45, 3442). Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Eisessig. Die Lösungen sind gelb.

6-Chlor-7-amino-2-oxy-phenazin $C_{12}H_8ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-2-amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) beim Erhitzen mit Wasser unter gleichzeitigem Einleiten von Luft (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* 45, 3444). — Rotbraune Nadeln. Schmilzt oberhalb 360°.

6-Chlor-7-acetamino-2-acetoxy-phenazin $C_{16}H_{12}O_3N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. Gelbe Nadeln. F: 307° (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3444). Leicht löslich in siedendem Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol und Benzol.

$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$ / Cl· [Phenazin-Ring] ·O·CO·CH_3

3-Amino-6-dimethylamino-2-methoxy-phenazin $C_{15}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt zu einer wäßr. Lösung von salzsaurem 2.4-Diamino-anisol eine konz. Natriumacetat-Lösung und eine auf 60° erwärmte Lösung von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin, erhitzt nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure auf dem Wasserbad unter Durchleiten von Luft und fällt mit Ammoniak (KEHRMANN, *B.* **50**, 562). — Braunrote, benzolhaltige Nadeln (aus Benzol). F: 258°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure erscheint in dünner Schicht olivgrün, in dickerer rot; sie wird bei Zusatz von Wasser erst blau, dann violett und schließlich rot.

$(CH_3)_2N\cdot$ [Phenazin-Ring] ·O·CH_3 / ·NH_2

3-Amino-6-dimethylamino-2-methoxy-phenazin-hydroxymethylat-(9 oder 10), 9(oder 10)-Methyl-3-amino-6-dimethylamino-2-methoxy-phenaziniumhydroxyd $C_{16}H_{20}O_2N_4$, Formel I oder II. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erwärmen

I. HO CH3 (am N) — $(CH_3)_2N\cdot$ [Phenazin-Ring] ·O·CH_3 / ·NH_2

II. $(CH_3)_2N\cdot$ [Phenazin-Ring] ·O·CH_3 / ·NH_2 — HO CH3 (am N)

von 3-Amino-6-dimethylamino-2-methoxy-phenazin mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol auf dem Wasserbad (KEHRMANN, *B.* **50**, 563). — Die Salze färben tannierte Baumwolle violettrot. — $2C_{16}H_{19}ON_4\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°).

2. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{13}H_{10}ON_2$.

1. *Aminoderivate des 2-[2-Oxy-phenyl]-benzimidazols* $C_{13}H_{10}ON_2$.

1-Anilino-5-amino-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol $C_{19}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Anilino-5-salicylalamino-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 42). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

$H_2N\cdot C_6H_3<^{N}_{N(NH\cdot C_6H_5)}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$

1-Anilino-5-salicylalamino-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol $C_{26}H_{20}O_2N_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3<^{N}_{N(NH\cdot C_6H_5)}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Chrysoidin mit 2—2,5 Mol Salicylaldehyd in Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 41). — Hellgelbe Blättchen. F: 242°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Wasser, leichter in Pyridin und Eisessig.

1-Phenylnitrosamino-5-salicylalamino-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol $C_{26}H_{19}O_3N_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3<^{N}_{N[N(NO)\cdot C_6H_5]}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1-Anilino-5-salicylalamino-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol und Natriumnitrit in Eisessig (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107** [1924], 42). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 125°.

2. *Aminoderivate des 6-Oxy-2-methyl-phenazins* $C_{13}H_{10}ON_2$.

3-Amino-6-oxy-2-methyl-phenazin $C_{13}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 434*). *B.* Aus 5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-oxy-anil]-(4) beim Erhitzen mit Wasser unter gleichzeitigem Einleiten von Luft (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3440). — Rote Nadeln mit grünem Reflex. Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol; schwer löslich in siedendem Alkohol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz. Löst sich in Essigsäure mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter, in verd. Schwefelsäure mit braunroter, in verd. Alkalilauge mit orangeroter Farbe. — $C_{13}H_{11}ON_3 + HCl$. Rote Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 360°. Schwer löslich in verd. Alkohol mit roter Farbe.

HO· [Phenazin-Ring] ·CH_3 / ·NH_2

3-Acetamino-6-acetoxy-2-methyl-phenazin $C_{17}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 3-Amino-6-oxy-2-methyl-phenazin mit Acetanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3441). — Gelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 291°. Schwer löslich in heißer

$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot$ [Phenazin-Ring] ·CH_3 / ·$NH\cdot CO\cdot CH_3$

Essigsäure mit gelber Farbe, unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Äther und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Orange umschlägt.

7-Chlor-3-amino-6-oxy-2-methyl-phenazin $C_{13}H_{10}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[3-chlor-4-oxy-anil]-(4) durch Oxydation mit Luft in wäßr. Suspension (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3443). — Schmilzt oberhalb 360°.

Cl· HO· N N ·CH₃ ·NH₂

7-Chlor-3-acetamino-6-acetoxy-2-methyl-phenazin $C_{17}H_{14}O_3N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. Gelbe Nadeln. F: 274° (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3443). Leicht löslich in siedendem Eisessig und Nitrobenzol.

Cl· CH₃·CO·O· N N ·CH₃ ·NH·CO·CH₃

3. ***Aminoderivate des 6- oder des 7-Oxy-2-methyl-phenazins*** $C_{13}H_{10}ON_2$.

7(oder 6)-Amino-6(oder 7)-oxy-2-methyl-phenazin $C_{13}H_{11}ON_3$, Formel I oder II.

I. H₂N· HO· N N ·CH₃ II. HO· H₂N· N N ·CH₃

B. Aus 5-Amino-2-oxy-benzochinon-(1.4) und salzsaurem 3.4-Diamino-toluol in siedendem Alkohol (KEHRMANN, KISSINE, *B.* **47**, 3101). — $C_{13}H_{11}ON_3 + HCl$. Ziegelrote Nadeln.

7(oder 6)-Acetamino-6(oder 7)-oxy-2-methyl-phenazin $C_{15}H_{13}O_2N_3 = N_2C_{12}H_5(CH_3)(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 7(oder 6)-Amino-6(oder 7)-oxy-2-methyl-phenazin mit Acetanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und Erwärmen des entstandenen, nicht näher beschriebenen 7(oder 6)-Acetamino-6(oder 7)-acetoxy-2-methyl-phenazins mit sehr verd. Natronlauge (KEHRMANN, KISSINE, *B.* **47**, 3101). — Rote Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 250°. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkohol mit roter, in Alkalilaugen mit gelber Farbe.

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_4H_4O_2N_2$.

1. ***Aminoderivate des 2.4-Dioxy-pyrimidins*** $C_4H_4O_2N_2$.

5-Amino-2.4-dioxy-pyrimidin (5-Amino-uracil) $C_4H_5O_2N_3$, Formel III, ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin, S. 408.

III. OH H₂N· N N ·OH IV. OH ON· H₂N· N N ·S·CH₃

5-Nitroso-6-amino-4-oxy-2-methylmercapto-pyrimidin $C_5H_6O_2N_4S$, Formel IV. Vgl. hierzu 2-Methylmercapto-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydropyrimidin, S. 515.

5.6-Diamino-2.4-dioxy-pyrimidin (4.5-Diamino-uracil) $C_4H_6O_2N_4$, Formel V, ist desmotrop mit 5.6-Diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, S. 696.

V. OH H₂N· H₂N· N N ·OH VI. OH H₂N· H₂N· N N ·SH VII. OH H₂N· H₂N· N N ·S·CH₃

5.6-Diamino-4-oxy-2-mercapto-pyrimidin $C_4H_6ON_4S$, Formel VI, ist desmotrop mit 5.6-Diamino-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin, S. 697.

5.6-Diamino-4-oxy-2-methylmercapto-pyrimidin $C_5H_8ON_4S$, Formel VII, ist desmotrop mit 2-Methylmercapto-6-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin, S. 512.

2. ***Aminoderivat des 4.6-Dioxy-pyrimidins*** $C_4H_4O_2N_2$.

2.5-Diamino-4.6-dioxy-pyrimidin (Divicin) $C_4H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5-Amino-barbitursäure-imid-(2), S. 704.

OH H₂N· HO· N N ·NH₂

b) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[5-amino-6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Ch 5-Amino-hydrocuprein $C_{19}H_{25}O_2N_3$, Formel VIII (R = H). *B.* Aus [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4azoCh5⟩-hydrocuprein (S. 735) durch Erhitzen mit Zinkstaub in alkoh. Ammoniak oder durch Behandeln mit $Na_2S_2O_4$

VIII. C₂H₅·HC—CH—CH₂ CH₂ CH₂ H₂C—N—CH·CH(OH)· O·R H₂N· N

in Soda-Lösung (Giemsa, Halberkann, *B.* 52, 921). — Färbt sich oberhalb 100° dunkler, sintert bei ca. 160° und schmilzt bei 197°. $[\alpha]_D^{20}$: —125,9° (Äther; c = 0,32), —24,0° (Alkohol; c = 0,35). — $2C_{19}H_{25}O_2N_3 + H_2SO_4 + H_2O$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich von ca. 180° an und verkohlt oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. — $C_{19}H_{25}O_2N_3 + H_2SO_4$. Rostrotes Pulver. Färbt sich gegen 160° dunkler, verkohlt bei höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in Wasser, mäßig in Methanol, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

[5 - Äthyl - chinuclidyl - (2)] - [5 - amino - 6 - methoxy - chinolyl - (4)] - carbinol, Ch 5-Amino-hydrochinin $C_{20}H_{27}O_2N_3$, Formel VIII auf S. 667 (R = CH_3). *B.* Aus Ch 5-Nitro-hydrochinin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad (Chininfabr. Zimmer & Co., D. R. P. 283537; *C.* 1915 I, 1032; *Frdl.* 12, 752; vgl. Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* 42 [1920], 1485). Aus Ch5-Amino-hydrocuprein durch Behandeln mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung oder mit Diazomethan in amylalkoholischer Lösung (Giemsa, Halberkann, *B.* 52, 922). Aus Ch 5-Amino-chinin durch Hydrierung in Alkohol bei Gegenwart von feinverteiltem Palladium (G., Ha.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 217—218° (G., Ha.), 208—212° (Zers.) (Ch. Z. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol, Äther und Benzin (Ch. Z. & Co.). $[\alpha]_D^{20}$: —120,6° (Äther; c = 0,14), —14,1° (Alkohol; c = 1,2) (G., Ha.). Schmeckt stark bitter (Ch. Z. & Co.).

[5 - Äthyl - chinuclidyl - (2)] - [5 - amino - 6 - äthoxy - chinolyl - (4)] - carbinol, Ch 5-Amino-hydrocuprein-Ch-äthyläther $C_{21}H_{29}O_2N_3$, Formel VIII auf S. 667 (R = C_2H_5). *B.* Aus Ch 5-Amino-cuprein-Ch-äthyläther durch Hydrierung in Alkohol bei Gegenwart von feinverteiltem Palladium (Giemsa, Halberkann, *B.* 52, 919). Aus der Natriumverbindung des Ch 5-Amino-hydrocupreins beim Schütteln mit Diäthylsulfat und Kalilauge bei Gegenwart von Kaliumsulfit (G., H., *B.* 52, 922). — Gelbe Nadeln oder Tafeln (aus 50%igem Alkohol), Säulen (aus Äther). F: 211—212°. Sehr leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Petroläther; löslich in ca. 450 Tln. Äther. Sehr leicht löslich in verd. Säuren mit roter Farbe; farblos löslich in Schwefelsäure (D: 1,84). Unlöslich in Alkalilaugen. $[\alpha]_D^{20}$: —123,8° (Äther; c = 0,2), —13,2° (Alkohol; c = 1).

Ch 5 - Carbäthoxyamino - hydrocuprein - Ch - äthyläther $C_{24}H_{33}O_4N_3 = NC_9H_4(O\cdot C_2H_5)(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_7H_{11}(C_2H_5)N$. *B.* Aus Ch 5-Amino-hydrocuprein-Ch-äthyläther in Chloroform durch Schütteln mit Chlorameisensäureäthylester und Natronlauge (Giemsa, Halberkann, *B.* 52, 923). — Amorph. Schmilzt zwischen 100° und 110°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, sonst sehr leicht löslich. $[\alpha]_D^{20}$: + 14,8° (Alkohol; c = 1).

c) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$.

1. Aminoderivate des 2.7-Dioxy-phenazins $C_{12}H_8O_2N_2$.

3 - Anilino - 2.7 - dioxy - phenazin - hydroxyphenylat - (9), 9 - Phenyl - 3 - anilino - 2.7 - dioxy - phenaziniumhydroxyd, 2 - Anilino - 6 - oxy-aposafranon, Anilinosafranol $C_{24}H_{19}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 449*). — Anhydrobase $C_{24}H_{17}O_2N_3$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-3.6-bis-phenylimino-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)-imid] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 495) bei der Einw. von alkoh. Kalilauge (Heller, *A.* 392, 33). Rote Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). Ist bis 285° noch nicht geschmolzen. Löslich in Eisessig mit violetter Farbe. Löslich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Leicht löslich in Ammoniak. Liefert beim Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure auf 180—185° 2.6-Dioxy-aposafranon.

HO C_6H_5 / HO· N · OH / N · NH·C_6H_5

9 - o-Tolyl-3-o-toluidino-2.7-dioxy-phenaziniumhydroxyd $C_{26}H_{23}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{26}H_{21}O_2N_3$. *B.* Aus 5-[4-Oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)-amino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-o-tolylimid bei der Einw. von alkoh. Kalilauge (Heller, *A.* 392, 35). Dunkelrote Krystalle mit $2C_2H_6O$ (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 265°. Schwer löslich in Aceton und Essigester, leichter in Eisessig.

HO $C_6H_4\cdot CH_3$ / HO· N · OH / N · NH·$C_6H_4\cdot CH_3$

9 - [2.6 - Dimethyl - phenyl] - 3 - [2.6 - dimethyl - anilino]-2.7-dioxy-phenaziniumhydroxyd $C_{28}H_{27}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{28}H_{25}O_2N_3$. *B.* Aus 5-[4-Oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)-amino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[2.6-dimethyl-anil] durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Heller, *A.* 392, 39). Ziegelrote Täfelchen (aus Alkohol). Verändert sich nicht beim Erhitzen bis auf 300°. Mäßig löslich in heißem Toluol, ziemlich schwer in heißem

HO $C_6H_3(CH_3)_2$ / HO· N · OH / N · NH·$C_6H_3(CH_3)_2$

Aceton, leichter in Eisessig und Essigester. Löslich in konz. Schwefelsäure und in rauchender Salzsäure mit hellgrüner Farbe.

9-[4-Amino-phenyl]-3-[4-amino-anilino]-2.7-dioxy-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{21}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Sulfat entsteht aus der Anhydrobase des 9-[4-Acetamino-phenyl]-3-[4-acetamino-anilino]-2.7-dioxy-phenaziniumhydroxyds durch Kochen mit 25%iger Schwefelsäure (HELLER, *A.* **392**, 37). — Chlorid-dihydrochlorid $C_{24}H_{20}O_2N_5 \cdot Cl + 2HCl$. Rote, kupferglänzende Nadeln (aus Salzsäure). — Sulfat. Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner, in Alkalilaugen mit violettroter Farbe. Färbt tanningebeizte Baumwolle rot.

HO C₆H₄·NH₂ / HO·[Phenazin]·OH / ·NH·C₆H₄·NH₂

9-[4-Acetamino-phenyl]-3-[4-acetamino-anilino]-2.7-dioxy-phenaziniumhydroxyd $C_{28}H_{25}O_5N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Anhydrobase entsteht aus 5-[4-Oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)-amino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[4-acetamino-anil] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 495) bei der Einw. von alkoh. Kalilauge (HELLER, *A.* **392**, 37). — Anhydrobase $C_{28}H_{23}O_4N_5$. Blaue Flocken. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in heißer, sehr verdünnter Natronlauge mit roter Farbe. — $NaC_{28}H_{22}O_4N_5$. Violette Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

HO C₆H₄·NH·CO·CH₃ / HO·[Phenazin]·OH / ·NH·C₆H₄·NH·CO·CH₃

2. Aminoderivat des 3.6-Dioxy-1-methyl-phenazins $C_{13}H_{10}O_2N_2$.

10-p-Tolyl-2-p-toluidino-3.6-dioxy-1-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{27}H_{25}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydrobase $C_{27}H_{23}O_2N_3$. *B.* Aus 3-[4-Oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)-amino]-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 496) bei der Einw. von alkoh. Kalilauge (HELLER, *A.* **392**, 41). Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 300°. Sehr schwer löslich. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutziggrüner Farbe.

CH₃ / ·NH·C₆H₄·CH₃ / HO·[Phenazin]·OH / HO C₆H₄·CH₃

3. Aminoderivate des [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinols $C_{19}H_{22}O_2N_2$.

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[5-amino-6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Ch5-Amino-cuprein $C_{19}H_{23}O_2N_3$, Formel I (R = H). *B.* Aus [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4azoCh5⟩-cuprein (S. 737) durch Erhitzen mit Zinkstaub in alkoh. Ammoniak oder durch Behandeln mit $Na_2S_2O_4$ in Soda-Lösung (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **52**, 911). — Hellgelbes, körniges Pulver. Färbt sich oberhalb 100° dunkel. F: 195°. Sehr leicht löslich in Chloroform mit olivbrauner Farbe, leicht in Alkohol und Aceton, mäßig in Äther und Wasser, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. Löslich in Alkalilauge mit olivbrauner Farbe. $[\alpha]_D^{20}$: —117,9° (Äther; c = 0,33), —18,4° (Alkohol; c = 0,4). — Färbt sich beim Aufbewahren braun. — Sehr leicht löslich in Säuren mit roter Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid in Grün übergeht. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangegelbe bis orangerote Färbung. — $2C_{19}H_{23}O_2N_3 + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. Färbt sich von 185° an dunkler, ist bei 232° völlig zersetzt. — $C_{19}H_{23}O_2N_3 + H_2SO_4 + H_2O$. Rote Prismen. Färbt sich bei 170° dunkel und verkohlt oberhalb 200°. — $C_{19}H_{23}O_2N_3 + 2H_2SO_4$. Farblose Nadeln. Färbt sich von 170° an dunkel; F: 187° (Zers.). — $C_{19}H_{23}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichrote Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 220°. — Oxalat $2C_{19}H_{23}O_2N_3 + 3C_2H_2O_4$. Rotes, violettstichiges Pulver. F: 152—153° (Zers.). Löslich in Alkohol und Wasser mit roter Farbe, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

I. CH₂:CH·HC—CH—CH₂ / CH₂ / CH₂ / H₂C—N—CH·CH(OH)·[Chinolyl, H₂N, O·R, N]

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[5-amino-6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Ch5-Amino-chinin $C_{20}H_{25}O_2N_3$, Formel I (R = CH_3). *B.* Aus Ch5-Amino-cuprein bei der Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung oder von Diazomethan in amylalkoholischer Lösung (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **52**, 918). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214° bis 215°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und in Chloroform, unlöslich in Wasser und Petroläther. Unlöslich in Alkalien. $[\alpha]_D^{20}$: —119,3° (Äther; c = 0,2), —22,5° (Alkohol; c = 1).

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[5-amino-6-äthoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Ch5-Amino-cuprein-äthyläther $C_{21}H_{27}O_2N_3$, Formel I (R = C_2H_5). *B.* Aus Ch5-Amino-cuprein durch

Schütteln mit Diäthylsulfat und Kalilauge bei Gegenwart von Kaliumsulfit und Chloroform in Stickstoff-Atmosphäre (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* 52, 919). — Gelbe Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Benzol). Bräunt sich gegen 200°; F: 213—214°. Farblos löslich in konz. Schwefelsäure. $[\alpha]_D^{20}$: —121,6° (Äther; c = 0,2), —20,7° (Alkohol, c = 1,1). — $2C_{21}H_{27}O_2N_3 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Fast farblose Nadeln (aus Wasser). Färbt sich gegen 170° dunkler; F: 183—184° (Zers.). Färbt sich am Licht bräunlich. — $C_{21}H_{27}O_2N_3 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Rotes Pulver (aus Alkohol + Äther). Färbt sich oberhalb 100° dunkler; F: 143° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{21}H_{27}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Braunrotes Pulver. Färbt sich gegen 195° dunkel, verkohlt bei höherer Temperatur. Schwer löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung.

Ch 5-Benzamino-cuprein $C_{26}H_{27}O_3N_3 = NC_9H_4(OH)(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_7H_{11}(CH{:}CH_2)N$. *B.* Aus Ch 5-Amino-cuprein bei der Einw. von 1 oder 2 Mol Benzoylchlorid in kaltem Pyridin oder von $^1/_2$ Mol Benzoylchlorid in siedendem Äther (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* 52, 914). — Graues Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: ca. 135°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, mäßig löslich in Äther, sehr leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +39,8° (Alkohol; c = 0,8).

Ch 5-Benzamino-cuprein-Ch-benzoat $C_{33}H_{31}O_4N_3 = NC_9H_4(O\cdot CO\cdot C_6H_5)(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_7H_{11}(CH{:}CH_2)N$. *B.* Aus Ch 5-Amino-cuprein beim Kochen mit 1 Mol Benzoylchlorid in Äther oder beim Erwärmen mit 2 Mol Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* 52, 914). — Graues Pulver. F: ca. 165°. Unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +41,6° (Alkohol; c = 0,7). — $C_{33}H_{31}O_4N_3 + 2HCl$. Gelbliches Pulver (aus Alkohol + Äther). Schwer löslich in Wasser. Schmeckt bitter.

Ch 5-Benzamino-cuprein-dibenzoat $C_{40}H_{35}O_5N_3 = NC_9H_4(O\cdot CO\cdot C_6H_5)(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_7H_{11}(CH{:}CH_2)N$. *B.* Aus Ch 5-Amino-cuprein durch längeres Erhitzen mit Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* 52, 915). — Tafeln (aus wäßr. Aceton). F: 183°. Leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalien. $[\alpha]_D^{20}$: +131,1° (Alkohol; c = 1).

Ch 5-Anilinoformylamino-cuprein $C_{26}H_{28}O_3N_4 = NC_9H_4(OH)(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_7H_{11}(CH{:}CH_2)N$. *B.* Aus Ch 5-Amino-cuprein und Phenylisocyanat in Chloroform (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* 52, 915). — Nadeln oder Tafeln (aus verd. Alkohol). Sintert gegen 160°; erweicht bei 188° und schmilzt bei 247° (Zers.). Sehr schwer löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — Beim Kochen mit Chloroform und Natronlauge tritt Isonitrilgeruch auf.

d) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-52}O_2N_2$.

1. Aminoderivat des 5.5'-Dibenzhydryl-indigweiß $C_{42}H_{32}O_2N_2$.

5.5'-Bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-indigweiß $C_{50}H_{52}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatinchlorid (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 664) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Glucose und verd. Natronlauge (REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* 372, 280). — Gelbbraune Substanz (aus Benzol + Ligroin). Beginnt bei 160° sich zu zersetzen. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Eisessig einen Farbstoff, der Wolle tiefblau färbt.

$$\left\{[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3{<}^{C(OH)}_{NH}{>}C{-}\right\}_2$$

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_{44}H_{36}O_2N_2$.

1. *Aminoderivat des 5.5'-Dimethyl-4.4'(oder 6.6')-dibenzhydryl-indigweiß* $C_{44}H_{36}O_2N_2$.

5.5'-Dimethyl-4.4'(oder 6.6')-bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-indigweiß $C_{52}H_{56}O_2N_6$, Formel I oder II. *B.* Aus 5-Methyl-4(oder 6)-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 671) durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Glucose und verd. Natronlauge (REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* 372, 282). — Grünes Pulver. Beginnt bei 210° sich zu zersetzen und sintert bei 230°. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd in Eisessig einen Farbstoff, der Wolle grün färbt.

I. $\left\{[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH;\ CH_3\cdot C_6H_2{<}^{C(OH)}_{NH}{>}C{-}\right\}_2$ II. $\left\{CH_3\cdot;\ [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_2{<}^{C(OH)}_{NH}{>}C{-}\right\}_2$

2. *Aminoderivat des 7.7′-Dimethyl-5.5′-dibenzhydryl-indigweiß* $C_{44}H_{36}O_2N_2$.

7.7′-Dimethyl-5.5′-bis-[4.4′-bis-dimethylamino-benzhydryl]-indigweiß $C_{52}H_{56}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Methyl-5-[4.4′-bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 671) durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Glucose und verd. Natronlauge (REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* **372**, 282). — Bläuliche Masse (aus Pyridin + Äther). Zersetzt sich bei 200° und sintert bei 223°. Schwer löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, unlöslich in Äther, leicht löslich in Pyridin; die Lösungen sind karmoisinrot. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd in Eisessig einen Farbstoff, der Wolle violett färbt.

$\{[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle C-\}_2$

3. Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen.

Sterisch dem Cinchonin entsprechendes [5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5-amino-6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Aminooxydihydrochinidin $C_{20}H_{27}O_3N_3$, Formel I. *B.* Aus dem Salpetersäureester des Nitrooxydihydrochinidins (S. 180) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und warmer Salzsäure (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 283537; *C.* **1915** I, 1032; *Frdl.* **12**, 752). — Braungelbes Pulver. F: ca. 95°. Unlöslich in Äther, Benzol und Benzin, sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform.

I. $CH_3\cdot CH(OH)\cdot HC-CH-CH_2$; CH_2; CH_2; $H_2C-N-CH\cdot CH(OH)\cdot C_9H_4N(NH_2)(O\cdot CH_3)$

Sterisch dem Cinchonidin entsprechendes [5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[5-amino-6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Aminooxydihydrochinin $C_{20}H_{27}O_3N_3$, Formel I. *B.* Aus dem Salpetersäureester des Nitrooxydihydrochinins (S. 181) bei der Reduktion mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 283537; *C.* **1915** I, 1032; *Frdl.* **12**, 752). — Gelbes Pulver. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Essigester.

F. Oxo-amine.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}ON_2$.

4.5-Diamino-pyrazolidon-(3)-imid bezw. 3.4.5-Triamino-Δ²-pyrazolin $C_3H_9N_5$ = $\begin{matrix}H_2N\cdot HC & - & C{:}NH \\ H_2N\cdot HC\cdot NH\cdot NH\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}H_2N\cdot HC & - & C\cdot NH_2 \\ H_2N\cdot HC\cdot NH\cdot N\end{matrix}$. *B.* Man kocht Δ²-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-triazid mit Alkohol und erhitzt das entstandene rohe 3.4.5-Tris-[carbäthoxy-amino]-Δ²-pyrazolin mit starker Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 58). — Pikrat $C_3H_9N_5 + 3C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). D^{22}: 1,757. Löslich in 140 Tln. Wasser von 20°. Löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther.

b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_4H_6ON_2$.

1. *Aminoderivate des 3 (bezw. 5)-Methyl-pyrazolons-(5 bezw. 3)* $C_4H_6ON_2$.

1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil $C_{16}H_{16}N_4$ = $\begin{matrix}H_2N\cdot HC & - & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}H_2N\cdot C & = & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-4-amino-5-anilino-3-methyl-pyrazol, S. 648.

1-Phenyl-4-dimethylamino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Dimethylamino-antipyrin, Pyramidon $C_{13}H_{17}ON_3$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C & = & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot & & N\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin) (*S. 452*). Löst sich bei 15° in Wasser zu 5%, in 40%iger Natriumbenzoat-Lösung zu 35% (NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 175). Thermische Analyse der Systeme mit Brenzcatechin, Hydrochinon, Benzoesäure und Salicylsäure: REGENBOGEN, *C.* **1918** II, 624. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 135—140° 1-Phenyl-5-chlor-4-dimethylamino-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (MICHAELIS, STAU, *B.* **46**, 3612). Gibt mit Kaffein und Benzoesäure, Phthalsäure oder Salicylsäure in Wasser leicht lösliche, aus je 1 Mol Pyramidon, Kaffein und Säure bestehende Doppelverbindungen (Chem. Werke BYK, D. R. P. 243069; *C.* **1912** I, 619; *Frdl.* **10**, 1145). — Bactericide Wirkung: FRIEDENTHAL, *Bio. Z.* **94**, 64. Wirkung auf die Hirngefäße: WEBER, *C.* **1910** I, 2027. — Gibt mit Silbernitrat, Quecksilbernitrat und nitrithaltiger Salpetersäure, nicht aber mit reiner Salpetersäure eine blaue Färbung (MOULIN, *Ann. Chim. analyt. appl.* **16**, 221; *C.* **1911** II, 399). Mikrochemischer Nachweis: MAYRHOFER, *C.* **1918** I, 1196. — $C_{13}H_{17}ON_3 + HBr$. Farblose Nadeln. F: 190° (NARDELLI, *C.* **1913** II, 1935). 1 g löst sich in 0,52 g Wasser von 15°; schwerer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. Physiologische Wirkung: N. — $C_{13}H_{17}ON_3 + HI$. F: 196—197° (EMERY, PALKIN, *Am. Soc.* **38**, 2180). Wird beim Aufbewahren gelb. — $C_{13}H_{17}ON_3 + HI + 2I$ (vgl. SIEGRIST, *C.* **1910** I, 1480). Rubinrote Nadeln. F: 190° (EMERY, PALKIN, *Am. Soc.* **38**, 2180). — $C_{13}H_{17}ON_3 + HI + 3I$. Grünlichglänzende Blättchen. F: 155—156° (EMERY, PALKIN, *Am. Soc.* **38**, 2181). — $3C_{13}H_{17}ON_3 + H_2S_2O_3 + AuHS_2O_3$. Krystalle. F: 105—107° (Höchster Farbw., D. R. P. 276135; *C.* **1914** II, 279; *Frdl.* **12**, 867). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{17}ON_3 + HCN + Au(CN)_3$. Blättchen. F: 183—185° (Höchster Farbw., D. R. P. 276134; *C.* **1914** II, 183; *Frdl.* **12**, 866). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $3C_{13}H_{17}ON_3 + H_4SiO_4 + 12WO_3 + 8H_2O$. Amorpher, gelber Niederschlag. Wird bei 120° wasserfrei (JAVILLIER, *C.* **1912** II, 36). — Styphnat $C_{13}H_{17}ON_3 + C_6H_3O_8N_3$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191° (AGOSTINELLI, *G.* **43** I, 126). — Citrat $2C_{13}H_{17}ON_3 + C_6H_8O_7$. Krystalle (aus Wasser). F: 85° (OTTO, D. R. P. 234631; *C.* **1911** I, 1768; *Frdl.* **10**, 1142). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Salz der [4-Salicoyloxy-anilino]-methansulfonsäure $C_{13}H_{17}ON_3 + C_{14}H_{13}O_6NS$. Krystalle (aus wäßr. Aceton oder verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 140—141° unter Rotfärbung (ABELIN, PERELSTEIN, *A.* **411**, 226; A., BÜRGI, P., D. R. P. 282264; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 681). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

1-Phenyl-4-diallylamino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Diallylamino-antipyrin $C_{17}H_{21}ON_3$ = $\begin{matrix}(CH_2:CH\cdot CH_2)_2N\cdot C & = & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot & & N\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-antipyrin in Alkohol mit Allylbromid in Gegenwart von Natriumacetat (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 304983; *C.* **1918** I, 789; *Frdl.* **13**, 795). — Krystalle (aus Aceton). F: 90°. Besitzt narkotische und antipyretische Wirkungen.

1-Phenyl-4-[2-nitro-benzalamino]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{17}H_{14}O_3N_4$ = $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot HC & — & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot & & N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) und 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **84**, 539). — Fleischrote Blättchen (aus Alkohol). F: 198°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Phenyl-4-benzalamino-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil bezw. 1-Phenyl-5-anilino-4-benzalamino-3-methyl-pyrazol $C_{23}H_{20}N_4$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:N\cdot HC & — & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot & & N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:N\cdot C & — & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot & & N\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-amino-5-anilino-3-methyl-pyrazol mit Benzaldehyd (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 265). — Blaßgelbe Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther.

1-Phenyl-4-cinnamalamino-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{19}H_{17}ON_3$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot HC & — & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot & & N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) und Zimtaldehyd in Alkohol und Äther (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **84**, 538). — Rötlichbraune Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol.

1-Phenyl-4-salicylalamino-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil bezw. 1-Phenyl-5-anilino-4-salicylalamino-3-methyl-pyrazol $C_{23}H_{20}ON_4$ =

$HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-4-amino-5-anilino-3-methyl-pyrazol mit Salicylaldehyd (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 265). — Gelbe Prismen. F: 147°. Löslich in heißem Alkohol, in Äther und Chloroform.

1-Phenyl-4-anisalamino-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil bezw. 1-Phenyl-5-anilino-4-anisalamino-3-methyl-pyrazol $C_{24}H_{22}ON_4$ =

$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 266). — Blaßgelbe Blättchen. F: 194°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in siedendem Alkohol und in Äther.

1-Phenyl-4-anisalamino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Anisalamino-antipyrin $C_{19}H_{19}O_2N_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C$═══$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$. *B.* Aus antipyrylaminomethansulfonsaurem Natrium (S. 300) und Anisaldehyd in wäßr. Lösung (TIFFENEAU, *C.* **1914** I, 1368). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°. Löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-4-vanillalamino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Vanillalamino-antipyrin $C_{19}H_{19}O_3N_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C$═══$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (TIFFENEAU, *C.* **1914** I, 1368). — Krystalle (aus Alkohol). F: 198°. Löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-4-[methyl-formyl-amino]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-[Methyl-formyl-amino]-antipyrin $C_{13}H_{15}O_2N_3$ = $CH_3\cdot N(CHO)\cdot C$═══$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Formamino-antipyrin mit Methyljodid und Natriumamid in Benzol (Höchster Farbw., D. R. P. 243197; *C.* **1912** I, 620; *Frdl.* **10**, 1141). — F: 107—108°.

1-Phenyl-4-[methyl-isovaleryl-amino]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-[Methyl-isovaleryl-amino]-antipyrin $C_{17}H_{23}O_2N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C$═══$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methylamino-antipyrin (S. 300) mit Isovalerylchlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 243197; *C.* **1912** I, 620; *Frdl.* **10**, 1141). Beim Behandeln von 1-Phenyl-4-isovalerylamino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) mit Methyljodid und Natriumamid in Benzol oder Natrium in Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 243197). — Krystalle (aus Äther). F: 89—91°. Leicht löslich außer in Ligroin. Physiologische Wirkung: H. F.

1-Phenyl-4-phthalimido-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{13}O_3N_3$ =

$C_6H_4(CO)_2N\cdot HC$——$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-Phthalimido-acetessigsäure-äthylester und Phenylhydrazin (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3337). — Gelbstichige Krystalle (aus Alkohol). F: 270°. Löslich in Alkalilaugen.

N-Phenyl-N.N'-diantipyryl-harnstoff $C_{29}H_{28}O_3N_6$ =

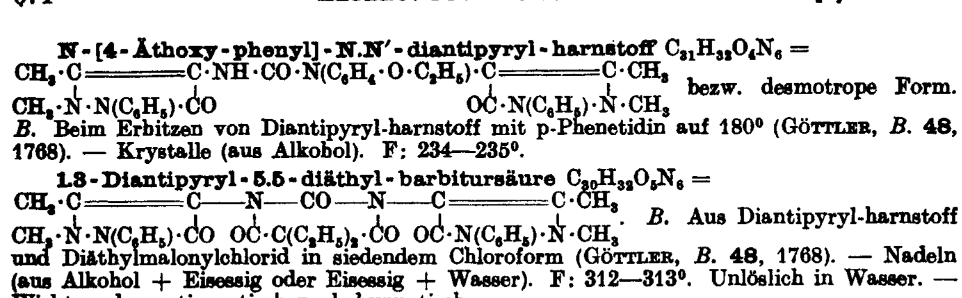
$CH_3\cdot C$═══$C\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot C$═══$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von Diantipyryl-harnstoff mit Anilin auf 170—175° oder mit Phenylhydrazin auf 190—195° (GÖTTLER, *B.* **48**, 1767, 1768). — Krystalle (aus Alkohol-Eisessig). F: 240—241° (Zers.).

N-p-Tolyl-N.N'-diantipyryl-harnstoff $C_{30}H_{30}O_3N_6$ =

$CH_3\cdot C$═══$C\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C$═══$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus Diantipyryl-harnstoff und p-Toluidin (GÖTTLER, *B.* **48**, 1768). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235°.

N-[4-Methoxy-phenyl]-N.N'-diantipyryl-harnstoff $C_{30}H_{30}O_4N_6$ =

$CH_3\cdot C$═══$C\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C$═══$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Diantipyryl-harnstoff und p-Anisidin bei 180° (GÖTTLER, *B.* **48**, 1768). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°.



N-[4-Äthoxy-phenyl]-N.N'-diantipyryl-harnstoff $C_{31}H_{32}O_4N_6$ = $CH_3\cdot C{=}C\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot C{=}C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ — $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von Diantipyryl-harnstoff mit p-Phenetidin auf 180° (Göttler, *B.* **48**, 1768). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234—235°.

1.3-Diantipyryl-5.5-diäthyl-barbitursäure $C_{30}H_{32}O_5N_6$ = $CH_3\cdot C{=}C{-}N{-}CO{-}N{-}C{=}C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$. *B.* Aus Diantipyryl-harnstoff und Diäthylmalonylchlorid in siedendem Chloroform (Göttler, *B.* **48**, 1768). — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig oder Eisessig + Wasser). F: 312—313°. Unlöslich in Wasser. — Wirkt weder antipyretisch noch hypnotisch.

β-[1-Phenyl-5-phenylimino-3-methyl-pyrazolinyl-(4)-imino]-buttersäure-äthylester bezw. β-[1-Phenyl-5-anilino-3-methyl-pyrazolyl-(4)-imino]-buttersäure-äthylester $C_{22}H_{24}O_2N_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}N\cdot HC{-}C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot N{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}N\cdot C{-}C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-amino-5-anilino-3-methyl-pyrazol mit Acetessigester in Alkohol (Michaelis, Schäfer, *A.* **407**, 266). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-Antipyryl-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{23}H_{21}O_4N_3$ = $C_6H_5\cdot HC{-}N{-}C{=}C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot CO\cdot HC\cdot CO\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-amino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) mit Benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäureester in Benzol im Rohr auf 100—110° (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 280971; *C.* **1915** I, 28; *Frdl.* **12**, 793). — Hellbraunes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther. Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

1-Phenyl-4-piperonylidenamino-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5), 4-Piperonylidenamino-antipyrin $C_{19}H_{17}O_3N_3$ = $H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH{:}N\cdot C{=}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$. *B.* Aus antipyrylamino-methansulfonsaurem Natrium (S. 300) und Piperonal in wäßr. Lösung (Tiffeneau, *C.* **1914** I, 1368). — Krystalle (aus Alkohol). F: 229°. Löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Wird durch kalte verdünnte Mineralsäure in 4-Amino-antipyrin und Piperonal gespalten.

Isatin-antipyrylimid-(3) $C_{19}H_{16}O_2N_4$ = $C_6H_4{<}^{C}_{NH}{>}CO$ $C{=}N\cdot C{=}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-antipyrin und Isatin in alkoh. Lösung (Meyer, *C. r.* **167**, 1072). — Orangerot. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelviolett.

5-Brom-isatin-antipyrylimid-(3) $C_{19}H_{15}O_2N_4Br$, Formel I. *B.* Aus 4-Amino-antipyrin und 5-Brom-isatin in alkoh. Lösung (Meyer, *C. r.* **167**, 1072). — Orangerot. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelviolett.

I. $Br\cdot C_6H_3{<}^{C}_{NH}{>}CO$ $C{=}N\cdot C{=}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ II. $Br\cdot C_6H_2(Br){<}^{C}_{NH}{>}CO$ $C{=}N\cdot C{=}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$

5.7-Dibrom-isatin-antipyrylimid-(3) $C_{19}H_{14}O_2N_4Br_2$, Formel II. *B.* Aus 4-Amino-antipyrin und 5.7-Dibrom-isatin in alkoh. Lösung (Meyer, *C. r.* **167**, 1072). — Orangerot. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelviolett.

1-[4-Brom-phenyl]-4-[1-(4-brom-phenyl)-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)-amino]-3-methyl-pyrazolon-(5), Dibromrubazonsäure $C_{20}H_{15}O_2N_5Br_2$ = $CH_3\cdot C{-}C{=}N{-}HC{-}C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen (*S. 459*). *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von 1-[4-Brom-phenyl]-4.5-dioxo-3-methyl-pyrazolin mit Eisessig auf dem Wasserbad (Wislicenus, Göz, *B.* **44**, 3495). — Scharlachrote Nadeln (aus Xylol oder Nitrobenzol). F: 305—308°. Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen in alkoh. Kalilauge und konz. Ammoniak sind violettrot.

1-Benzyl-4-[1-benzyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)-amino]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_{22}H_{21}O_2N_5$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{———————}C = N\text{—}HC\text{———————}C\cdot CH_3\\ \quad \overset{\|}{N}\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot \overset{|}{C}O \qquad O\overset{|}{C}\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$. *B.* Man reduziert 1-Benzyl-4-isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Zinkstaub und Eisessig und oxydiert das entstandene Amin mit Eisenchlorid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 63). — Zinnoberrote Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwerer in heißem Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther. Die Lösungen in verd. Alkalilauge und in Ammoniak sind violett.

Alloxan-antipyrylimid-(5) $C_{15}H_{13}O_4N_5$ = $OC{<}{\begin{array}{l}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{array}}{>}C{:}N\cdot \begin{array}{l}C\text{======}C\cdot CH_3\\ O\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{N}\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 4-Amino-antipyrin und Alloxan in alkoh. Lösung (MEYER, *C. r.* **152**, 1680; *A. ch.* [9] **1**, 297). — Dunkelviolettes Pulver. Verkohlt oberhalb 300°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in kaltem Wasser ist purpurrot. Löslich in Alkalilaugen mit violettroter, in Schwefelsäure mit gelber, bald wieder verschwindender Farbe. — Wird durch siedendes Wasser zersetzt. Alkalilaugen, Salz- oder Schwefelsäure spalten schon in der Kälte in Alloxan und 4-Amino-antipyrin.

1-Phenyl-4-dimethylamino-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5), 4-Dimethylamino-thiopyrin, Thiopyramidon $C_{13}H_{17}N_3S$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2N\cdot C\text{======}C\cdot CH_3\\ \quad S\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{N}\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Thiopyrin). *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-4-dimethylamino-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid in wäßr. Lösung mit Natriumhydrosulfid (MICHAELIS, STAU, *B.* **46**, 3614).

1-Phenyl-4-dimethylamino-2.3-dimethyl-selenopyrazolon-(5), 4-Dimethylamino-selenopyrin, Selenopyramidon $C_{13}H_{17}N_3Se$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2N\cdot C\text{======}C\cdot CH_3\\ \quad Se\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{N}\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-4-dimethylamino-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid und Kaliumhydroselenid in wäßr. Lösung (MICHAELIS, LANGENKAMP, *A.* **404**, 33). — Hellgelbe Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. — $C_{13}H_{17}N_3Se + HCl$. Krystallinischer Niederschlag. F: 177°. Zerfließt an der Luft.

1-Phenyl-3-[2-carboxy-benzaminomethyl]-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{15}O_4N_3$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{————}C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ O\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-3-phthalimidomethyl-pyrazolon-(5) mit alkoh. Kalilauge (BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 807). — Gelbes Krystallpulver (aus Essigsäure). F: 164° (Zers.).

1-Phenyl-3-phthalimidomethyl-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{13}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{————}C\cdot CH_2\cdot N(CO)_2C_6H_4\\ O\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von γ-Phthalimido-acetessigsäure-äthylester mit Phenylhydrazin (BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 807). — Krystallpulver (aus Methanol). F: 192° (Zers.).

2. *Aminoderivate des 4-Methyl-imidazolons-(2)* $C_4H_6ON_2$.

4-Aminomethyl-imidazolon-(2) $C_4H_7ON_3$ = $\begin{array}{l}H_2N\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\\ \qquad\quad \overset{\|}{HC}\cdot NH\end{array}{>}CO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von 1 Mol Kaliumcyanat oder Silbercyanat auf 1 Mol salzsaures α.α'-Diamino-aceton in wäßr. Lösung (FRANCHIMONT, DUBSKY, *Akad. Amsterdam Versl.* **19**, 646; *C.* **1911** I, 207; *R.* **30**, 187, 192). Das neutrale Sulfat erhält man aus 1 Mol Bleicyanat und 1 Mol schwefelsaurem α.α'-Diamino-aceton in wäßr. Lösung (F., D.). — Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von 1 Mol Kaliumcyanat in wäßr. Lösung 4-Ureidomethyl-imidazolon-(2). — $C_4H_7ON_3 + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 205° (im Rohr). Leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton und siedendem Methanol, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol. — $2C_4H_7ON_3 + H_2SO_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Bräunt sich bei 150°. — $C_4H_7ON_3 + H_2SO_4$. Krystalle. Zersetzt sich gegen 180°. — $C_4H_7ON_3 + HNO_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 205—210° (im Rohr).

1.3-Diacetyl-4-acetaminomethyl-imidazolon-(2) $C_{10}H_{13}O_4N_3$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ \qquad\qquad\quad\; HC\cdot N(CO\cdot CH_3) \end{array} > CO$. *B.* Bei kurzem Kochen von salzsaurem 4-Aminomethyl-imidazolon-(2) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FRANCHIMONT, DUBSKY, *Akad. Amsterdam Versl.* **19**, 647; *C.* **1911** I, 207). — Nadeln (aus Benzol). F: 141°.

1.3-Diacetyl-4-diacetylaminomethyl-imidazolon-(2) $C_{12}H_{15}O_5N_3$ = $\begin{array}{l} (CH_3\cdot CO)_2N\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ \qquad\qquad\quad\;\; HC\cdot N(CO\cdot CH_3) \end{array} > CO$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von salzsaurem 4-Aminomethyl-imidazolon-(2) mit 1 Mol Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid (FRANCHIMONT, DUBSKY, *Akad. Amsterdam Versl.* **19**, 647; *C.* **1911** I, 207; *R.* **30**, 190, 195). — Platten (aus essigsäurehaltigem Alkohol). F: 163—164°. Unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther, löslich in Benzol und Aceton, leicht löslich in heißem Alkohol.

4-[Carbomethoxyamino-methyl]-imidazolon-(2) $C_6H_9O_3N_3$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot NH \\ \qquad\qquad\qquad\;\; HC\cdot NH \end{array} > CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf salzsaures 4-Aminomethyl-imidazolon-(2) bei Gegenwart von Natriumcarbonat in wäßr. Lösung (FRANCHIMONT, DUBSKY, *Akad. Amsterdam Versl.* **19**, 647; *C.* **1911** I, 207; *R.* **30**, 188, 196). — Blättchen (aus Alkohol). F: 238° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Essigester.

4-[Carbäthoxyamino-methyl]-imidazolon-(2) $C_7H_{11}O_3N_3$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot NH \\ \qquad\qquad\qquad\;\; HC\cdot NH \end{array} > CO$. *B.* Analog 4-[Carbomethoxyamino-methyl]-imidazolon-(2) (s. o.) (FRANCHIMONT, DUBSKY, *Akad. Amsterdam Versl.* **19**, 648; *C.* **1911** I, 207; *R.* **30**, 188, 198). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208°. Unlöslich in Äther und Essigester.

4-Ureidomethyl-imidazolon-(2) $C_5H_8O_2N_4$ = $\begin{array}{l} H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot NH \\ \qquad\qquad\qquad\;\; HC\cdot NH \end{array} > CO$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Eisessig bestimmt (FRANCHIMONT, DUBSKY, *Akad. Amsterdam Versl.* **19**, 648; *C.* **1911** I, 207; *R.* **30**, 201). — *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Kaliumcyanat oder Silbercyanat auf 1 Mol salzsaures α.α'-Diamino-aceton in wäßr. Lösung (F., D.). In analoger Weise aus 2 Mol Kaliumcyanat und 1 Mol schwefelsaurem α.α'-Diamino-aceton (RÜGHEIMER, MISCHEL, *B.* **25**, 1567; vgl. F., D.). Bei der Einw. von 1 Mol Kaliumcyanat auf 1 Mol salzsaures 4-Aminomethyl-imidazolon-(2) in wäßr. Lösung (F., D.). — Blättchen (aus Wasser). Bräunt sich bei 220° und zersetzt sich bei 240—248° (F., D.; vgl. R., M.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Pyridin (F., D.; vgl. R., M.). — Liefert bei längerem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1.3-Diacetyl-4-[diacetylamino-methyl]-imidazolon-(2) (F., D.).

1 (oder 3)-Acetyl-4-[carbomethoxyamino-methyl]-imidazolon-(2) $C_8H_{11}O_4N_3$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\text{———}NH \\ \qquad\qquad\qquad\;\; HC\cdot N(CO\cdot CH_3) \end{array} > CO$ oder $\begin{array}{l} CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ \qquad\qquad\qquad\;\; HC\text{———}NH \end{array} > CO$. *B.* Bei kurzem Kochen von 4-[Carbomethoxyamino-methyl]-imidazolon-(2) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (FRANCHIMONT, DUBSKY, *Akad. Amsterdam Versl.* **19**, 647; *C.* **1911** I, 207; *R.* **30**, 190, 197). — Nadeln (aus Essigester). Bräunt sich bei 195°; F: 215° (Zers.). Schwer löslich in Benzol und Petroläther, löslich in Aceton und Essigester.

1 (oder 3)-Acetyl-4-[carbäthoxyamino-methyl]-imidazolon-(2) $C_9H_{13}O_4N_3$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\text{———}NH \\ \qquad\qquad\qquad\;\; HC\cdot N(CO\cdot CH_3) \end{array} > CO$ oder $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ \qquad\qquad\qquad\;\; HC\text{———}NH \end{array} > CO$. *B.* Bei kurzem Kochen von 4-[Carbäthoxyamino-methyl]-imidazolon-(2) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (FRANCHIMONT, DUBSKY, *Akad. Amsterdam Versl.* **19**, 648; *C.* **1911** I, 207; *R.* **30**, 190, 198). — Nadeln (aus Essigester). F: 218—219°. Löslich in Aceton, unlöslich in Benzol und Petroläther.

1.3-Diacetyl-4-[carbomethoxyamino-methyl]-imidazolon-(2) $C_{10}H_{13}O_5N_3$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ \qquad\qquad\qquad\;\; HC\cdot N(CO\cdot CH_3) \end{array} > CO$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1 (oder 3)-Acetyl-4-[carbomethoxyamino-methyl]-imidazolon-(2) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (FRANCHIMONT, DUBSKY, *Akad. Amsterdam Versl.* **19**, 648; *C.* **1911** I, 207; *R.* **30**, 190, 197). — Nadeln (aus Essigester). F: 126°. Löslich in Benzol und Aceton, unlöslich in Petroläther.

1.3-Diacetyl-4-[carbäthoxyamino-methyl]-imidazolon-(2) $C_{11}H_{15}O_5N_3$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)$ / $HC\cdot N(CO\cdot CH_3)$ > CO. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1(oder 3)-Acetyl-[4-carbäthoxyamino-methyl]-imidazolon-(2) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (FRANCHIMONT, DUBSKY, *Akad. Amsterdam Versl.* **19**, 648; *C.* **1911** I, 207; *R.* **30**, 190, 199). — Krystalle (aus Essigester oder Benzol + Petroläther). Erweicht bei 95°; F: 101—102°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther.

4-Aminomethyl-imidazolthion-(2) bezw. **2-Mercapto-4 (bezw. 5)-aminomethyl-imidazol** $C_4H_7N_3S$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ / $HC\cdot NH$ > CS bezw. $H_2N\cdot CH_2\cdot C$—N / $HC\cdot NH$ > C·SH bezw. $H_2N\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ / HC—N > C·SH. *B.* Neben wenig 4-Thioureidomethyl-imidazolthion-(2) beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von salzsaurem α.α'-Diamino-aceton mit Kaliumrhodanid (PYMAN, *Soc.* **99**, 669, 671) oder Natriumrhodanid (KOESSLER, HANKE, *Am. Soc.* **40**, 1719). — Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 188° (korr.: Zers.).(P., *Soc.* **99**, 672). Schwer löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser (P., *Soc.* **99**, 672). — Gibt bei der Oxydation mit Ferrichlorid in warmer wäßriger Lösung 4(bezw. 5)-Aminomethyl-imidazol (P., *Soc.* **99**, 2172, 2175). Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure 4(bezw. 5)-Oxymethyl-imidazol und [Imidazyl-(4)]-[5-oxymethyl-imidazyl-(4)]-methan (P., *Soc.* **99**, 669, 673; **109**, 190, 200; vgl. a. K., H.). Wird durch Kaliumpermanganat zersetzt (P., *Soc.* **99**, 2173). — $C_4H_7N_3S + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Verkohlt bei 270° (korr.), ohne zu schmelzen (P., *Soc.* **99**, 672). Leicht löslich in kaltem Wasser (P., *Soc.* **99**, 672), schwer in Alkohol (K., H.). — Pikrat $C_4H_7N_3S + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 237° (korr.) (P., *Soc.* **99**, 672). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

4-Thioureidomethyl-imidazolthion-(2) bezw. **2-Mercapto-4 (bezw. 5)-thioureidomethyl-imidazol** $C_5H_8N_4S_2$ = $H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ / $HC\cdot NH$ > CS bezw. $H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C$—N / $HC\cdot NH$ > C·SH bezw. $H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ / HC—N > C·SH. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Prismen (aus Wasser). F: 237—238° (korr.; Zers.) (PYMAN, *Soc.* **99**, 672). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Unlöslich in verd. Salzsäure, löslich in Natronlauge.

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_5H_8ON_2$.

1. *Aminoderivat des 3 (bezw. 5)-Äthyl-pyrazolons-(5 bezw. 3)* $C_5H_8ON_2$.

4-[5-Oxo-3-äthyl-pyrazolinyliden-(4)-amino]-3 (bezw. 5)-äthyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_{10}H_{13}O_2N_5$ = $C_2H_5\cdot C$——C=N—HC——$C\cdot C_2H_5$ / N·NH·CO OC·NH·N bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Propionylglyoxylsäureäthylester durch Einw. von Hydrazinhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung (WAHL, DOLL, *C. r.* **154**, 1239; *Bl.* [4] **13**, 480). — Rote Krystalle. F: 235° (Zers.). Löslich in Natronlauge mit violetter Farbe.

2. *Aminoderivate des 3.4 (bezw. 4.5)-Dimethyl-pyrazolons-(5 bezw. 3)* $C_5H_8ON_2$.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-dimethylaminomethyl-pyrazolon-(5), 4-Dimethylaminomethyl-antipyrin $C_{14}H_{19}ON_3$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C$═══$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$. *B.* Aus Antipyrin, salzsaurem Dimethylamin und Formaldehyd beim Aufbewahren in Wasser (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 23). — Prismen (aus Äther). F: 93—94°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Methanol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther und Essigester. — Wird durch schweflige Säure im Rohr bei 100° und teilweise beim Kochen mit verd. Salzsäure wieder in die Komponenten zerlegt. — Ist physiologisch unwirksam. — $C_{14}H_{19}ON_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton und Chloroform.

1-Phenyl-2.5-dimethyl-4-dimethylaminomethyl-pyrazolon-(3) $C_{14}H_{19}ON_3$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C = & = C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot & N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrazolon-(3), salzsaurem Dimethylamin und Formaldehyd bei längerem Aufbewahren in Wasser (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 32). — Prismen mit 1 H_2O (aus Äther). F: 66°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol, Aceton, Benzol und Essigester, schwer in Äther. Wird im Vakuumexsiccator flüssig, an der Luft wieder krystallinisch.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-diäthylaminomethyl-pyrazolon-(5), 4-Diäthylaminomethyl-antipyrin $C_{16}H_{23}ON_3$ = $\begin{matrix}(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C = & = C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot & N\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Antipyrin, salzsaurem Diäthylamin und Formaldehyd beim Aufbewahren in Wasser (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 25). — Prismen (aus Petroläther). F: 68°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol, Chloroform, Äther, Aceton und Essigester, leicht in Benzol und Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-methylanilinomethyl-pyrazolon-(5), 4-Methylanilinomethyl-antipyrin $C_{19}H_{21}ON_3$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C = & = C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot & N\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Antipyrin, salzsaurem Methylanilin und Formaldehyd in Gegenwart von wenig Pyramidon beim Aufbewahren in wäßr. Lösung (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 32). — Prismen (aus Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester, unlöslich in Wasser und Äther.

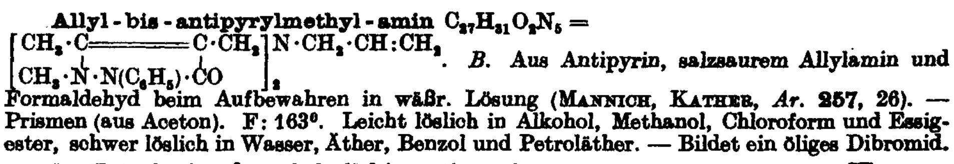
1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-piperidinomethyl-pyrazolon-(5), 4-Piperidinomethyl-antipyrin $C_{17}H_{23}ON_3$ = $\begin{matrix}C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C = & = C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot & N\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Antipyrin, salzsaurem Piperidin und Formaldehyd beim Aufbewahren in wäßr. Lösung (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 28). — Tafelförmige Krystalle (aus Äther). F: 99°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol, Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, löslich in Äther und Petroläther.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(1)-methyl]-pyrazolon-(5), N-Antipyrylmethyl-tetrahydrochinolin $C_{21}H_{23}ON_3$ = $\begin{matrix}C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot C = & = C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot & N\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Antipyrin, salzsaurem 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin und Formaldehyd in Gegenwart von wenig Pyramidon beim Aufbewahren in wäßr. Lösung (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 29). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Wasser und Äther.

N.N'-Bis-antipyrylmethyl-piperazin $C_{28}H_{34}O_2N_6$ =
$\begin{matrix}CH_3\cdot C = & = C\cdot CH_2\cdot N{<}{\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}}{>}N\cdot CH_2\cdot C = & = C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO & & OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Antipyrin, salzsaurem Piperazin und Formaldehyd beim Aufbewahren in wäßr. Lösung (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 31). — Prismen mit ca. 4,5 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 248°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser, Aceton, Äther und Essigester.

Methyl-bis-antipyrylmethyl-amin $C_{25}H_{29}O_2N_5$ = $\left[\begin{matrix}CH_3\cdot C = & = C\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot & CO\end{matrix}\right]_2 N\cdot CH_3$. *B.* Aus Antipyrin, salzsaurem Methylamin und Formaldehyd beim Aufbewahren in wäßr. Lösung (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 24). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Aceton). F: 111°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, leicht in Benzol, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Wird durch schweflige Säure in Gegenwart von Natriumdisulfit-Lösung unter Druck bei 100° in die Komponenten zerlegt.

Äthyl-bis-antipyrylmethyl-amin $C_{26}H_{31}O_2N_5$ = $\left[\begin{matrix}CH_3\cdot C = & = C\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot & CO\end{matrix}\right]_2 N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Antipyrin, salzsaurem Äthylamin und Formaldehyd beim Aufbewahren in wäßr. Lösung (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 26). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Äther + Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol, Aceton und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.



Allyl-bis-antipyrylmethyl-amin $C_{27}H_{31}O_2N_5$ = $\left[\begin{array}{l}CH_3\cdot C\!=\!=\!=\!C\cdot CH_2\\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}\right]_2 N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Antipyrin, salzsaurem Allylamin und Formaldehyd beim Aufbewahren in wäßr. Lösung (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 26). — Prismen (aus Aceton). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform und Essigester, schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther. — Bildet ein öliges Dibromid.

[ac.Tetrahydro-β-naphthyl]-bis-antipyrylmethyl-amin $C_{34}H_{37}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. $\left[\begin{array}{l}CH_3\cdot C\!=\!=\!=\!C\cdot CH_2\\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}\right]_2 N\cdot HC\begin{array}{l}\diagup CH_2\\ \diagdown CH_2\end{array}C_6H_4$ *B.* Aus Antipyrin, salzsaurem ac. Tetrahydro-β-naphthylamin und Formaldehyd in Gegenwart von wenig Pyramidon beim Aufbewahren in wäßr. Lösung (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 28). — Blättchen (aus Aceton). F: 217°. Löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

Phenacyl-bis-antipyrylmethyl-amin $C_{32}H_{33}O_3N_5$ = $\left[\begin{array}{l}CH_3\cdot C\!=\!=\!=\!C\cdot CH_2\\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}\right]_2 N\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Antipyrin, salzsaurem ω-Amino-acetophenon und Formaldehyd beim Aufbewahren in wäßr. Lösung (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 30). — Nadeln (aus Aceton). F: 93°. — $C_{32}H_{33}O_3N_5 + HCl$. Blättchen (aus Wasser). F: 96°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser und Aceton, unlöslich in Äther.

N.N-Bis-antipyrylmethyl-glycinäthylester $C_{28}H_{33}O_4N_5$ = $\left[\begin{array}{l}CH_3\cdot C\!=\!=\!=\!C\cdot CH_2\\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}\right]_2 N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Antipyrin, salzsaurem Aminoessigsäureäthylester und Formaldehyd in Gegenwart von etwas Pyramidon beim Aufbewahren in wäßr. Lösung (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 27). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Chloroform, schwer in Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther.

N.N.N'.N'-Tetrakis-antipyrylmethyl-äthylendiamin $C_{50}H_{56}O_4N_{10}$ = $\left[\begin{array}{l}CH_3\cdot C\!=\!=\!=\!C\cdot CH_2\\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}\right]_2 N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\left[\begin{array}{l}CH_2\cdot C\!=\!=\!=\!C\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{array}\right]_2$. *B.* Aus Antipyrin, salzsaurem Äthylendiamin und Formaldehyd beim Aufbewahren in wäßr. Lösung (MANNICH, KATHER, *Ar.* **257**, 30). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 179°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Wasser und Aceton.

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_6H_{10}ON_2$.

1. ***Aminoderivate des 2-Oxo-4.6-dimethyl-tetrahydropyrimidins*** $C_6H_{10}ON_2$.

4-Ureido-2-oxo-4.6-dimethyl-tetrahydropyrimidin $C_7H_{12}O_2N_4$ = $HC\begin{array}{l}\diagup C(CH_3)\text{———}NH\diagdown\\ \diagdown C(CH_3)(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot NH\diagup\end{array}CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 461)*. *B.* Aus 4-Thioureido-2-thion-4.6-dimethyl-tetrahydropyrimidin beim Kochen mit wäßr. Chloressigsäure-Lösung (HALE, *Am. Soc.* **37**, 1551). — F: 197°.

4-Thioureido-2-thion-4.6-dimethyl-tetrahydropyrimidin $C_7H_{12}N_4S_2$ = $HC\begin{array}{l}\diagup C(CH_3)\text{———}NH\diagdown\\ \diagdown C(CH_3)(NH\cdot CS\cdot NH_2)\cdot NH\diagup\end{array}CS$ bezw. desmotrope Formen. Diese Konstitution kommt der von EVANS (*J. pr.* [2] **48**, 492, 506) als Dithioureid des Acetylacetons beschriebenen Verbindung *(Hptw. Bd. III, S. 190)* zu (HALE, *Am. Soc.* **37**, 1544). — *B.* Aus Acetylaceton und Thioharnstoff in wäßr. Lösung beim Erhitzen im Rohr auf 98° (H., *Am. Soc.* **37**, 1548). Durch Kondensation von Acetylacetonthioharnstoff (S. 235) mit Thioharnstoff in konzentrierter wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur (H., *Am. Soc.* **37**, 1550). — Entsteht je nach den Reaktionsbedingungen in einer gelben und einer fast farblosen Form. Prismen (aus Alkohol). F: 192°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform, Essigester, Benzol, Äther und Ligroin. — Die wäßr. Lösung wird auf Zugabe von Quecksilberoxyd oder basischem Bleiacetat geschwärzt. — $C_7H_{12}N_4S_2 + HCl$. F: 219°.

2. ***Aminoderivat des 3 (bezw. 5)-Propyl-pyrazolons-(5 bezw. 3)*** $C_6H_{10}ON_2$.

4-[5-Oxo-3-propyl-pyrazolinyliden-(4)-amino]-3(bezw. 5)-propyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_{12}H_{17}O_2N_5$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot CH_2\cdot C\text{——}C\!=\!N\text{—}HC\text{——}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\\ \quad\quad N\cdot NH\cdot CO\quad\quad OC\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Butyrylglyoxylsäureäthylester durch Einw. von Hydrazinhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung (WAHL, DOLL, *C. r.* **154**, 1239; *Bl.* [4] **13**, 481). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: gegen 260° (Zers.).

3. ***Aminoderivat des 3.4.4-Trimethyl-pyrazolons-(5)*** $C_6H_{10}ON_2$.

1-Phenyl-4.4-dimethyl-3-äthylanilinomethyl-pyrazolon-(5) $C_{20}H_{23}ON_3$ = $(CH_3)_2C$———$C\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ (Ring). *B.* Aus γ-Äthylanilino-α.α-dimethyl-acetessigsäure-äthylester bei der Einw. von Phenylhydrazin (GAULT, THIRODE, *C. r.* **150**, 1125). — Krystalle (aus Alkohol). F: 77°.

c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_2$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_4H_4ON_2$.

1. ***Aminoderivate des Pyrimidons-(2)*** $C_4H_4ON_2$.

4-Amino-pyrimidon-(2) (Cytosin) $C_4H_5ON_3$ = $HC{<}{C(NH_2):N \atop CH—NH}{>}CO$ ist desmotrop mit 2-Oxo-4-imino-tetrahydropyrimidin, S. 312.

4.5-Diamino-pyrimidon-(2) $C_4H_6ON_4$ = $H_2N\cdot C{<}{C(NH_2):N \atop CH—NH}{>}CO$ ist desmotrop mit 2-Oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin, S. 409.

2. ***Aminoderivat des Pyrimidons-(4)*** $C_4H_4ON_2$.

5-Nitroso-2.6-diamino-pyrimidon-(4) $C_4H_5O_2N_5$ = $ON\cdot C{<}{CO—NH \atop C(NH_2)\cdot N}{>}C\cdot NH_2$ ist desmotrop mit 6-Oxo-2.4-diimino-5-oximino-hexahydropyrimidin, S. 434.

2. Aminoderivate des 4-Methyl-pyrimidons-(2) $C_5H_6ON_2$.

5-Nitro-6-äthylamino-4-methyl-pyrimidon-(2) $C_7H_{10}O_3N_4$ = $O_2N\cdot C{<}{C(CH_3)—NH \atop C(NH\cdot C_2H_5)=N}{>}CO$ ist desmotrop mit 5-Nitro-2-oxo-6-äthylimino-4-methyl-tetrahydropyrimidin, S. 329.

5.6-Diamino-4-methyl-pyrimidon-(2) $C_5H_8ON_4$ = $H_2N\cdot C{<}{C(CH_3)\cdot NH \atop C(NH_2)=N}{>}CO$ ist desmotrop mit 2-Oxo-5.6-diimino-4-methyl-hexahydropyrimidin, S. 414.

3. Aminoderivat des 3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrazols $C_7H_{10}ON_2$.

Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3.5-dimethyl-4-phthalylglycyl-pyrazols oder des 1-Phenyl-5-methyl-3-phthalimidomethyl-4-acetyl-pyrazols $C_{27}H_{23}O_2N_5$ = $C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}N\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ oder $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C$———$C\cdot CH_2\cdot N{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_4$ / $CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus C-Phthalylglycyl-acetylaceton, C-Phthalylglycyl-acetylaceton-monoanil oder O.C-Bis-phthalylglycyl-acetylaceton durch Umsetzung mit Phenylhydrazin in Eisessig (SCHEIBER, *B.* **46**, 1101). — Citronengelbe Blättchen (aus Äthylenbromid und Alkohol). F: 192°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich bei Zugabe geringer Mengen Ferrichlorid kornblumenblau.

d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}ON_2$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_7H_6ON_2$.

1. ***Aminoderivat des Indazolons*** $C_7H_6ON_2$.

5.7-Diamino-indazolon $C_7H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5.7-Dinitro-indazolon durch Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff (KENNER, *Soc.* **105**, 2733). — Oxalat $C_7H_8ON_4 + C_2H_2O_4$.

(Formel: $H_2N\cdot C_6H_2{<}{CO \atop NH}{>}NH$, mit H_2N)

2. *Aminoderivate des Benzimidazolons* $C_7H_6ON_2$.

6-Nitro-5-amino-benzimidazolon $C_7H_6O_3N_4$, Formel I, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 5.6-Dinitro-benzimidazolon mit Ammoniak im Rohr auf 180—210° (KYM, RATNER, *B.* 45, 3248). — Hellrote Krystalle, die oberhalb 300° schmelzen. Löslich in starker Salzsäure. Kalte verdünnte Natronlauge löst tiefrot, siedendes verdünntes Ammoniak rotgelb.

6-Nitro-5-anilino-benzimidazolon $C_{13}H_{10}O_3N_4$, Formel II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 5.6-Dinitro-benzimidazolon mit Anilin (KYM, RATNER, *B.* 45, 3247). — Rote Blättchen (aus wäßr. Pyridin). F: 298°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in heißem Eisessig; unlöslich in Ammoniak. Verdünnte Natronlauge löst mit tiefroter Farbe. Bildet ein rotes Natriumsalz.

I. $H_2N\cdot$, $O_2N\cdot$ / NH, NH > CO   II. $C_6H_5\cdot NH\cdot$, $O_2N\cdot$ / NH, NH > CO   III. $H_2N\cdot$, $H_2N\cdot$ / NH, NH > CO

5.6-Diamino-benzimidazolon $C_7H_8ON_4$, Formel III, bezw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 5.6-Dinitro-benzimidazolon durch Reduktion mit Eisen und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KYM, RATNER, *B.* 45, 3248). — Die freie Base oxydiert sich sehr leicht. Das Hydrochlorid liefert beim Versetzen mit Natriumnitrit in stark verdünnter Salzsäure [Triazolo-4'.5':5.6-benzimidazolon] (Syst. No. 4187). — Beim Kochen des Hydrochlorids mit Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4119). — Hydrochlorid. Bräunliches Krystallpulver. Löslich in Wasser, schwer löslich in konz. Salzsäure.

OC<NH—, NH—> / —NH, —N> C·CH₃

5.6-Bis-acetamino-benzimidazolon $C_{11}H_{12}O_3N_4 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2{<}{}^{NH}_{NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen des Hydrochlorids des 5.6-Diamino-benzimidazolons mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KYM, RATNER, *B.* 45, 3249). — Nadeln (aus Wasser). F: 293—294°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure in die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4119) über.

OC<NH—, NH—> / —NH, —N> C·CH₃

2. Aminoderivat des 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalins $C_8H_8ON_2$.

7-Amino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin bezw. **6-Amino-3-oxy-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_8H_9ON_3$, Formel IV bezw. V. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-glycin oder dessen Äthylester durch Reduktion mit überschüssigem Zinn und konz. Salzsäure (WALDMANN, *J. pr.* [2] 91, 193). — Gelbe Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Bei 60° wird 1 Mol H_2O, bei 130° noch 0,5 Mol H_2O abgegeben. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther; leicht löslich in Alkalilaugen. Wird oberhalb 155° orangegelb und schmilzt bei 181° zu einer orangeroten Flüssigkeit. Wird beim Aufbewahren grünlich und verliert die Wasserlöslichkeit. — Das Hydrochlorid liefert bei der Oxydation mit konz. Ferrichlorid-Lösung in der Wärme 6-Amino-2.3-dioxo-tetrahydrochinoxalin. Acetylierung: W. — $NaC_8H_8ON_3 + H_2O$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther. — $C_8H_9ON_3 + 2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Färbt sich beim Erhitzen bräunlich und schmilzt oberhalb 300° unter Entwicklung weißer Dämpfe. — $2C_8H_9ON_3 + H_2SO_4$. Rote Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_8H_9ON_3 + H_2SO_4$. Rosa Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_8H_9ON_3 + 2HCl + SnCl_4$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; schwer löslich in Salzsäure. — $3C_8H_9ON_3 + H_4Fe(CN)_6$. Schuppen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Etwas löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Oxalat $C_8H_9ON_3 + C_2H_2O_4$. Rote Blättchen. F: 219°. Leicht löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, unlöslich in Alkohol und Äther. Wird beim Erhitzen farblos.

IV. $H_2N\cdot$ / NH—CH₂, NH—CO   V. $H_2N\cdot$ / NH—CH₂, N=C·OH

e) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2$.

1. Aminoderivate des Chinazolons-(4) $C_8H_6ON_2$.

6-Amino-chinazolon-(4) (**6-Amino-4-oxy-chinazolin**) $C_8H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von 6-Nitro-chinazolon-(4) (S. 246) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* 34, 532). — Nadeln (aus Wasser). F: 318° (korr.).

$H_2N\cdot$ / CO—NH, N=CH

3-Methyl-6-amino-chinazolon-(4) $C_9H_9ON_3 = H_2N \cdot C_6H_3 \langle {CO \cdot N \cdot CH_3 \atop N = CH} $. *B.* Bei der Reduktion von 3-Methyl-6-nitro-chinazolon-(4) (S. 246) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 533). — Nadeln (aus Wasser). F: 209° (unkorr.).

6-Acetamino-chinazolon-(4) $C_{10}H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \langle {CO \cdot NH \atop N = CH}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Amino-chinazolon-(4) und Acetanhydrid (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 532). — Nadeln (aus Wasser). F: 335° (korr.).

3-Methyl-6-acetamino-chinazolon-(4) $C_{11}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \langle {CO \cdot N \cdot CH_3 \atop N = CH}$. *B.* Aus 3-Methyl-6-amino-chinazolon-(4) und Acetanhydrid (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 533). — Nadeln (aus Wasser). F: 269° (unkorr.).

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_9H_8ON_2$.

1. *Aminoderivat des 3-Phenyl-pyrazolons-(5)* $C_9H_8ON_2$.

4-[5-Oxo-3-phenyl-pyrazolinyliden-(4)-amino]-3-phenyl-pyrazolon-(5) $C_{18}H_{13}O_2N_5 = {C_6H_5 \cdot C \text{———} C{=}N\text{—}HC \text{———} C \cdot C_6H_5 \atop N \cdot NH \cdot CO \quad OC \cdot NH \cdot N}$ bezw. desmotrope Formen (*S. 467*). *B.* Aus Benzoylglyoxylsäureester und Hydrazinhydrat in Alkohol (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 482; *C. r.* **155**, 51). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 267° (Zers.).

2. *Aminoderivate des 4-Phenyl-imidazolons-(2)* $C_9H_8ON_2$.

2-Imino-4-[4-amino-phenyl]-Δ⁴-imidazolin bezw. 2-Amino-4 (bezw. 5)-[4-amino-phenyl]-imidazol $C_9H_{10}N_4 = {H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot NH \atop HC \cdot NH} \rangle C{:}NH$ bezw. ${H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \text{—} N \atop HC \cdot NH} \rangle C \cdot NH_2$ bezw. ${H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot NH \atop HC \text{—} N} \rangle C \cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von 2-Benzolazo-imidazol (S. 230) mit Zinnchlorür und siedender verdünnter Salzsäure oder mit Zinkstaub und siedender Essigsäure (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 238). — Blättchen mit $1 H_2O$ (aus Wasser). F: 148° (korr.; Aufschäumen). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, sehr schwer in Chloroform und Äther. — Reduziert Permanganat und gibt mit FEHLINGscher Lösung einen schwarzen Niederschlag. Beim Behandeln der diazotierten Base mit β-Naphthol in Natronlauge entsteht ein roter Farbstoff. Gibt mit dem Natriumsalz der p-Diazobenzolsulfonsäure in Soda-Lösung eine rote Färbung. Mit Nitroprussidnatrium in Natronlauge erhält man eine anfangs grüne, dann braune Färbung. — $C_9H_{10}N_4 + 2HCl$. Prismen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt nicht bis 300°. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 250° (korr.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

2-Acetimino-4-[4-acetamino-phenyl]-Δ⁴-imidazolin (2-Acetamino-4 (bezw. 5)-[4-acetamino-phenyl]-imidazol) $C_{13}H_{14}O_2N_4 = {CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot NH \atop HC \cdot NH} \rangle C{:}N \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 240). — Krystallpulver. Schmilzt nicht bis 300°. — $C_{13}H_{14}O_2N_4 + HCl$. Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3. *Aminoderivate des 2-Methyl-chinazolons-(4)* $C_9H_8ON_2$.

6-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) (6-Amino-4-oxy-2-methyl-chinazolin) $C_9H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von 6-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4) (S. 255) mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 532). Beim Behandeln von 6-Acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) (S. 683) mit siedender 10%iger Kalilauge (B., AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1311). — Nadeln (aus Wasser). F: 314—315° (korr.) (B., A., CH.; B., G.). Löslich in Alkohol, Isoamylalkohol, Aceton und Nitrobenzol, sehr schwer löslich in Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol (B., A., CH.).

6-Amino-2.3-dimethyl-chinazolon-(4) $C_{10}H_{11}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_3 \langle {CO \cdot N \cdot CH_3 \atop N = C \cdot CH_3}$. *B.* Bei der Reduktion von 6-Nitro-2.3-dimethyl-chinazolon-(4) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 533). — Nadeln (aus Wasser). F: 244° (unkorr.).

3 - Äthyl - 6 - amino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{11}H_{13}ON_3 =$
$H_2N\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_2H_5\\ N=C\cdot CH_3\end{array}\right.$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Äthyl-6-nitro-2-methyl-chinazolon-(4) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 533). — Nadeln (aus Wasser). F: 185° (korr.).

6-Acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{11}H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot NH\\ N=C\cdot CH_3\end{array}\right.$. *B.* Aus 6-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) und Acetanhydrid (BOGERT, GEIGER, *Am. Soc.* **34**, 532). Aus dem Acetaminoacetanthranil der Formel I (Syst. No. 4383) beim Erwärmen mit verd. Ammoniak (B., AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1311). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 350° (korr.) (B., A., CH.), 351° (korr.) (B., G.). Schwer löslich in Alkohol (B., A., CH.).

I. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot O\\ N=C\cdot CH_3\end{array}\right.$

6 - Acetamino - 2.3 - dimethyl - chinazolon - (4) $C_{12}H_{13}O_2N_3 =$
$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot CH_3\\ N=C\cdot CH_3\end{array}\right.$. *B.* Beim Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel I (s. o.) mit wäßr. Methylamin-Lösung (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1311). — Nadeln. F: 278° (korr.). Löslich in Alkohol.

3 - Äthyl - 6 - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{13}H_{15}O_2N_3 =$
$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_2H_5\\ N=C\cdot CH_3\end{array}\right.$. *B.* Beim Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel I (s. o.) mit wäßr. Äthylamin-Lösung in Gegenwart von wenig Kaliumhydroxyd (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1312). — Nadeln (aus Wasser). F: 229° (korr.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

3 - Propyl - 6 - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{14}H_{17}O_2N_3 =$
$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot CH_2\cdot C_2H_5\\ N=C\cdot CH_3\end{array}\right.$. *B.* Aus dem Acetaminoacetanthranil der Formel I (s. o) und Propylamin (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1312). — Nadeln (aus Wasser). F: 181° (korr.).

3 - Phenyl - 6 - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{17}H_{15}O_2N_3 =$
$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_6H_5\\ N=C\cdot CH_3\end{array}\right.$. *B.* Beim Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel I (s. o.) mit Anilin auf 110° (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1312). — Bräunliche Platten (aus verd. Alkohol). F: 255° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser.

3 - [4 - Amino - phenyl] - 6 - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{17}H_{16}O_2N_4 =$
$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ N=C\cdot CH_3\end{array}\right.$. *B.* Beim Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel I (s. o.) mit p-Phenylendiamin (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 957). — Purpurfarbener Niederschlag (aus verd. Salzsäure + Natronlauge). Sintert bei 170—175° und schmilzt bei ca. 280° (unkorr.).

3 - Amino - 6 - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{11}H_{12}O_2N_4 =$
$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot N\cdot NH_2\\ N=C\cdot CH_3\end{array}\right.$. *B.* Beim Kochen des Acetaminoacetanthranils der Formel I (s. o.) mit Hydrazinhydrat in Wasser (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1312). — Nadeln (aus Wasser). F: 262—263° (korr.) (Bo., A., CH.). Löslich in heißem Wasser und in Alkohol (Bo., A., CH.). — Gibt beim Kochen mit Benzaldehyd 3-Benzalamino-6-acetamino-2-styryl-chinazolon-(4) (S. 689) (Bo., BEAL, A., *Am. Soc.* **33**, 1664).

7 - Amino - 2 - methyl - chinazolon - (4) (7 - Amino - 4 - oxy - 2-methyl-chinazolin) $C_9H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 467)*. *B.* Beim Kochen von 7-Acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) (S. 684) mit 10%iger Kalilauge (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1301). — Krystalle mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser) (Bo., A., CH.). Ist triboelektrisch (Bo., A., CH.). Sehr leicht löslich in heißem Benzol, leicht in heißem Aceton, unlöslich in Ligroin (Bo., A., CH.). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft allmählich dunkel (Bo., A., CH.). Beim Kochen mit Benzaldehyd wurde einmal eine Monobenzalverbindung $C_{16}H_{13}ON_3$ vom Schmelzpunkt 324° (korr.) erhalten (Bo., BEAL, A., *Am. Soc.* **32**, 1662). — $2C_9H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (Bo., A., CH.).

$H_2N\cdot C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot NH\\ N=C\cdot CH_3\end{array}\right.$

7-Amino-2.3-dimethyl-chinazolon-(4) $C_{10}H_{11}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot CH_3\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Acetamino-2.3-dimethyl-chinazolon-(4) (s. u.) mit überschüssiger $10^0/_0$iger Kalilauge (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1306). — Nadeln (aus Wasser). F: 224° (korr.) (Bo., A., CH.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin (Bo., A., CH.). — Färbt sich an der Luft dunkel (Bo., A., CH.). Liefert beim Kochen mit Benzaldehyd 3-Methyl-7-amino-2-styryl-chinazolon-(4) (S. 689) (Bo., BEAL, A. *Am. Soc.* **32**, 1663). — $2C_{10}H_{11}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (Bo., A., CH.).

7-Formamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{10}H_9O_2N_3 = OHC\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) beim Kochen mit konz. Ameisensäure (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1304). — Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei ca. 300° dunkel und schmilzt bei 339—340° (korr.). — Gibt bei tagelanger Einw. von ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung in Gegenwart von etwas Natriumhydroxyd einen Silberspiegel.

7-Acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{11}H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

II. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO-O\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$

B. Beim Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (Syst. No. 4383) mit verd. Ammoniak (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1301). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 344° (korr.) (Bo., A., CH.). Leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer in Essigester, sehr schwer in Äther, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff (Bo., A., CH.). — Gibt mit Brom in warmer Essigsäure 6(?)-Brom-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) (S. 687) (Bo., A., CH.). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure entsteht 6.8(?)-Dinitro-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) (S. 687) (Bo., A., CH.). Beim Kochen mit Benzaldehyd erhält man 7-Acetamino-2-styryl-chinazolon-(4) (S. 689) (Bo., BEAL, A., *Am. Soc.* **32**, 1662). Liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf ca. 220° 7-Acetamino-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4) (S. 710) (Bo., HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **34**, 198).

7-Acetamino-2.3-dimethyl-chinazolon-(4) $C_{12}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot CH_3\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus dem Acetaminoacetanthranil der Formel II (s. o.) und wäßr. Methylamin-Lösung (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 284° (korr.). Löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

3-Äthyl-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{13}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_2H_5\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (s. o.) mit wäßr. Äthylamin-Lösung (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1306). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 254° (korr.). Leicht löslich in warmem Alkohol.

3-Propyl-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{14}H_{17}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot CH_2\cdot C_2H_5\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (s. o.) mit wäßr. Propylamin-Lösung (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1306). — Nadeln (aus Wasser). F: 206—207° (korr.).

3-Isoamyl-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{21}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_5H_{11}\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (s. o.) mit Isoamylamin (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1307). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 288° (korr.). Löslich in Alkohol und in heißem Wasser.

3-Phenyl-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{17}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_5\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (s. o.) mit Anilin (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1307). — Krystalle (aus Alkohol). F: 276° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Nitrobenzol, sehr schwer in heißem Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Äther, Chloroform, Aceton und Wasser.

3 - α - Naphthyl - 7 - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{21}H_{17}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_{10}H_7\\ N{=}\dot{C}\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (S. 684) mit α-Naphthylamin auf 150° (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1308). — Hellgraues Pulver. F: 256° (korr.). Löslich in Chloroform, Alkohol, Methanol, und Eisessig, unlöslich in Äther.

3 - [4 - Methoxy - phenyl] - 7 - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{18}H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ N{=}\dot{C}\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (S. 684) mit p-Anisidin auf 100° (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1307). — Fleischfarbene Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 273° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform.

3 - [4 - Äthoxy - phenyl] - 7 - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{19}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5\\ N{=}\dot{C}\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (S. 684) mit p-Phenetidin auf 95° (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1307). — Rötliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 259° (korr.). Leicht löslich in heißem Chloroform, Alkohol und Isoamylalkohol, löslich in siedendem Benzol, schwer löslich in heißem Wasser und in Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Äther.

7 - Propionylamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{12}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}CO\cdot NH\\ N{=}\dot{C}\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 7-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) mit Propionsäureanhydrid (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1304). — Nadeln (aus Wasser). F: 326—327° (korr.). Ist triboelektrisch. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in heißen verdünnten organischen Säuren.

3 - [3 - Amino - phenyl] - 7 - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{17}H_{16}O_2N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ N{=}\dot{C}\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (S. 684) mit m-Phenylendiamin auf ca. 110° (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 957). — Amorph. Schmilzt oberhalb 310°. Bräunt sich beim Aufbewahren und wird klebrig.

3 - [4 - Amino - phenyl] - 7 - amino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{15}H_{14}ON_4 = H_2N\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ N{=}\dot{C}\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen der nachfolgenden Verbindung mit 20%iger Salzsäure (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 958). — Dunkelblaue Krystalle. F: 287° (korr.). Ist triboelektrisch. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, löslich in verd. Mineralsäuren, schwer löslich in verd. Alkalilauge.

3 - [4 - Amino - phenyl] - 7 - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{17}H_{16}O_2N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ N{=}\dot{C}\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (S. 684) mit p-Phenylendiamin auf ca. 195° (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 957). — Dunkelpurpurblaues Pulver. Schmilzt oberhalb 360°. Ist triboelektrisch. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol; löslich in verd. Mineralsäuren, schwer löslich in verd. Alkalilauge.

3-[3 (oder 5)-Amino-4 (oder 2)-methyl-phenyl]-7-amino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{16}H_{16}ON_4 = H_2N\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2\\ N{=}\dot{C}\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen der nachfolgenden Verbindung mit 10%iger Salzsäure (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 959). — F: 262° (korr.).

3 - [3 (oder 5) - Amino - 4 (oder 2) - methyl-phenyl] - 7 - acetamino-2-methyl-chinazolon - (4) $C_{18}H_{18}O_2N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2\\ N{=}\dot{C}\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (S. 684) mit 2.4-Diaminotoluol auf 115° (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 958). — Hellbraun. F: 290° (korr.). — Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 268,5° (korr.).

3-[4′-Amino-diphenylyl-(4)]-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{23}H_{20}O_2N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen von äquimolekularen Mengen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (S. 684) und Benzidin auf ca. 100°, neben einer sich bei 256° (korr.) zersetzenden Verbindung (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 959). — Zersetzt sich bei 296—297° (korr.).

3-[4′-Amino-3.3′-dimethyl-diphenylyl-(4)]-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{25}H_{24}O_2N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (S. 684) mit o-Tolidin auf 150° (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 959). — Hellbraunes Pulver (aus verd. Alkohol). F: ca. 95°. Zersetzt sich bei 120—125°.

3-[3 (oder 3′)-Äthoxy-4′-amino-diphenylyl-(4)]-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{25}H_{24}O_3N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$ oder $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot O\cdot C_2H_5\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus dem Acetaminoacetanthranil der Formel II (S. 684) und 3-Äthoxy-benzidin bei 150° (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 960). — Wurde nicht rein erhalten. F: 105—110°. Zersetzt sich bei ca. 120—125°.

3-[3.3′-Dimethoxy-4′-amino-diphenylyl-(4)]-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{25}H_{24}O_4N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot O\cdot CH_3\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus dem Acetaminoacetanthranil der Formel II (S. 684) und o-Dianisidin bei allmählichem Erhitzen auf 140° (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 960). — Flocken. F: ca. 144°.

3-[3.3′-Dimethoxy-4′-diacetylamino-diphenylyl-(4)]-7-diacetylamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{31}H_{30}O_7N_4$ = $(CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Acetanhydrid (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 960). — Krystalle (aus Alkohol). F: 239° (korr.).

3-[4-Oxo-2-methyl-3.4 (bezw. 1.4)-dihydro-chinazolyl-(7)]-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{20}H_{17}O_3N_5 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Amino-2-methyl-chinazolon-(4) und dem Acetaminoacetanthranil der Formel II (S. 684) bei allmählichem Erhitzen auf 250° (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1311). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 335° (korr.). Löslich in Alkohol, Nitrobenzol und siedendem Wasser, schwer löslich in Aceton, sehr schwer in Benzol, Ligroin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff; löslich in Kalilauge. Die Lösung in Alkohol fluoresciert grünlich.

3.7-Diamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_9H_{10}ON_4 = H_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot NH_2\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) mit 10%iger Kalilauge (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1310). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 238° (korr.) (Bo., A., CH.). — Gibt beim Kochen mit überschüssigem Benzaldehyd 3.7-Bis-benzalamino-2-styryl-chinazolon-(4) (S. 689) und zwei gelbe Verbindungen $C_{23}H_{18}ON_4$ vom Schmelzpunkt 172° (korr.) und 196° (korr.), die beide in alkoh. Lösung grüne Fluorescenz zeigen (Bo., BEAL, A., *Am. Soc.* **32**, 1663).

3-Amino-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) $C_{11}H_{12}O_2N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot NH_2\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (S. 684) mit Hydrazinhydrat (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1308). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). Gibt das Krystallwasser bei 125—130° ab und schmilzt wasserfrei bei 268° (korr.). Die wasserfreie Base ist unlöslich in Äther, Benzol, Wasser und kaltem Alkohol, löslich in heißem verdünntem Alkohol, leicht löslich in heißem Nitrobenzol. — $2C_{11}H_{12}O_2N_4 + 3HCl$. Nadeln. F: 312° (korr.; Zers.).

3 - Anilino - 7 - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{17}H_{16}O_2N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot N\cdot NH\cdot C_6H_5}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen des Acetaminoacetanthranils der Formel II (S. 684) mit Phenylhydrazin in Alkohol (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1310). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (korr.). Löslich in heißem Wasser, Benzol, Chloroform, Aceton, Alkohol, Isoamylalkohol und Nitrobenzol, schwer löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

3.7 - Bis - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{13}H_{14}O_3N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}_{N=C\cdot CH_3}$. *B.* Aus 3-Amino-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) und Essigsäureanhydrid (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1310). — Wasserhaltige Krystalle (aus Wasser), wasserfreie Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 304° (korr.).

6 (?) - Brom - 7 - amino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_9H_8ON_3Br$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 6(?)-Brom-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) (s. u.) mit 10%iger Kalilauge (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1303). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 272—273° (korr.). Ist triboelektrisch. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser, Nitrobenzol und Isoamylalkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

6 (?) - Brom - 7 - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{11}H_{10}O_2N_3Br$, Formel II bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) (S. 684) und Brom in verd. warmer Essigsäure (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1303). — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 292° (korr.). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

(?) Br· / H_2N· [Ring] CO—NH / N=C·CH_3 — I.

(?) Br· / $CH_3\cdot CO\cdot NH$· [Ring] CO—NH / N=C·CH_3 — II.

(?) O_2N· / $CH_3\cdot CO\cdot NH$· [Ring] CO—NH / N=C·CH_3 / (?) O_2N — III.

6.8 (?) - Dinitro - 7 - acetamino - 2 - methyl - chinazolon - (4) $C_{11}H_9O_6N_5$, Formel III. *B.* Aus 7-Acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) und rauchender Salpetersäure (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1303). — Orangefarbene Krystalle (aus Essigsäure). F: ca. 302° (korr.; Zers.). Löslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, in Äther und Nitrobenzol.

3. Aminoderivate des 4-Methyl-5-phenyl-imidazolons-(2) $C_{10}H_{10}ON_2$.

4 - Methyl - 5 - [4 - amino-phenyl]-imidazolon-(2)-imid bezw. 2-Amino-4 (bezw. 5)-methyl - 5 (bezw. 4) - [4 - amino - phenyl] - imidazol $C_{10}H_{12}N_4$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C\cdot NH\\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot NH\end{matrix}\rangle C:NH$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C—N\\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot NH\end{matrix}\rangle C\cdot NH_2$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C\cdot NH\\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot C—N\end{matrix}\rangle C\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Benzolazo-4(bezw. 5)-methyl-imidazol (S. 232) mit Zinnchlorür in siedender verdünnter Salzsäure (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 250). — Das Hydrochlorid reduziert Silbernitrat in kalter ammoniakalischer Lösung und Kaliumpermanganat in saurer Lösung. Es gibt mit dem Natriumsalz der p-Diazobenzolsulfonsäure eine hellorangerote, nachdunkelnde Färbung. Beim Diazotieren des Hydrochlorids mit Natriumnitrit und Salzsäure und Kuppeln mit β-Naphthol in alkal. Lösung erhält man einen weinroten Farbstoff. — $C_{10}H_{12}N_4 + HCl + 2^1/_2H_2O$. Verliert bei 60° $2H_2O$, verfärbt sich bei 240° und schmilzt bei 260° (korr.). — $C_{10}H_{12}N_4 + 2HCl$. Tafeln (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 300°. Leicht löslich in kaltem Wasser. Liefert beim Kochen mit überschüssiger Soda-Lösung das Monohydrochlorid. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 255° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

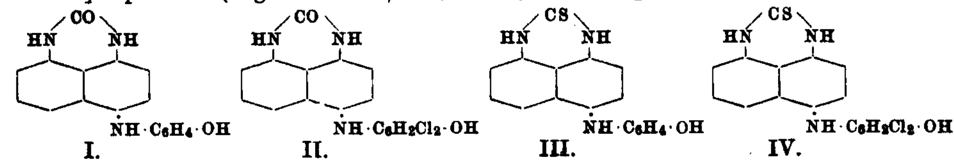
4 - Methyl - 5 - [4 - benzalamino - phenyl] - imidazolon - (2) - imid (2-Amino-4(bezw. 5)-methyl - 5(bezw. 4) - [4 - benzalamino - phenyl] - imidazol) $C_{17}H_{16}N_4$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C\cdot NH\\ C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot NH\end{matrix}\rangle C:NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Dihydrochlorid des 4-Methyl-5-[4-amino-phenyl]-imidazolon-(2)-imids und Benzaldehyd in Natriumacetat-Lösung (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 252). — Acetat $C_{17}H_{16}N_4 + C_2H_4O_2$. Hellgelbe Krystalle. F: 208° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt. Gibt mit 10%iger Salzsäure eine rote Färbung.

4-Methyl-5-[4-acetamino-phenyl]-imidazolon-(2)-acetimid (2-Acetamino-4(bezw.5)-methyl-5(bezw.4)-[4-acetamino-phenyl]-imidazol) $C_{14}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot NH \\ CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C{:}N\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Dihydrochlorid des 4-Methyl-5-[4-amino-phenyl]-imidazolon-(2)-imids beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 251). — Nadeln. F: 280° (korr.). — $C_{14}H_{16}O_2N_4 + HCl + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser), die bei 100° das Krystallwasser verlieren und dann bei 303° (korr.; Zers.) schmelzen.

f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_2$.

1. Aminoderivate des Perimidons $C_{11}H_8ON_2$.

6-[4-Oxy-anilino]-perimidon $C_{17}H_{13}O_2N_3$, Formel I. *B.* Aus 4.5-Diamino-1-[4-oxy-anilino]-naphthalin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 179) und Phosgen in Benzol + Alkohol bei 0°



(BAYER & Co., D.R.P. 254859; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 250). — Blauschwarzes Pulver. Löslich in Alkohol und Aceton mit bräunlichroter Farbe, schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Äther und Benzol mit bräunlichroter Farbe, unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlich; die Lösung in Natronlauge ist braun und wird an der Luft intensiv violettblau.

6-[3.5-Dichlor-4-oxy-anilino]-perimidon $C_{17}H_{11}O_2N_3Cl_2$, Formel II. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BAYER & Co., D.R.P. 254859; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 250). — Blauschwarzes Pulver. Löslich in Alkohol mit bräunlichroter Farbe, schwer löslich in Aceton und Eisessig mit bräunlicher Farbe, fast unlöslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grauer Farbe. Die braune Lösung in Natronlauge wird an der Luft schnell violett.

6-[4-Oxy-anilino]-thioperimidon $C_{17}H_{13}ON_3S$, Formel III. *B.* Beim Behandeln von 5-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 145) oder 4.5-Diamino-1-[4-oxy-anilino]-naphthalin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 179) mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol bei 15—18° (BAYER & Co., D.R.P. 254859; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 249, 250). — Graues Pulver. Löst sich mit blauer Farbe in Alkohol und Aceton, schwerer löslich in Eisessig und Äther; unlöslich in Wasser, Benzol und verd. Salzsäure. Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit grauer Farbe. Löslich in Natronlauge mit brauner Farbe, die an der Luft in Blau übergeht. Die Lösungen in Alkohol und Eisessig werden beim Erwärmen rot.

6-[3.5-Dichlor-4-oxy-anilino]-thioperimidon $C_{17}H_{11}ON_3Cl_2S$, Formel IV. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BAYER & Co., D.R.P. 254859; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 250). — Grauschwarzes Pulver. Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig mit brauner Farbe, fast unlöslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. Löslich in Natronlauge mit brauner Farbe, die an der Luft in Blau übergeht.

2. Aminoderivat des 4-Methyl-6-styryl-pyrimidons-(2) $C_{13}H_{12}ON_2$.

4-Methyl-6-[4-dimethylamino-styryl]-pyrimidon-(2) bezw. 2-Oxy-4-methyl-6-[4-dimethylamino-styryl]-pyrimidin $C_{15}H_{17}ON_3$, Formel V bezw. VI bezw. VII bezw.

V. $HC\!<\!\begin{matrix} C(CH_3) = = = = N \\ C[CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot NH \end{matrix}\!>\!CO$ VI. $HC\!<\!\begin{matrix} C(CH_3) - - - - NH \\ C[CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]{:}N \end{matrix}\!>\!CO$

VII. $H_2C\!<\!\begin{matrix} C(CH_3) = = = = N \\ C[CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]{:}N \end{matrix}\!>\!CO$ VIII. $HC\!<\!\begin{matrix} C(CH_3) = = = = N \\ C[CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot N \end{matrix}\!>\!C\cdot OH$

VIII. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dimethyl-pyrimidon-(2) mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von etwas Piperidin (STARK, BÖGEMANN, *B.* **43**, 1129). — Rote Blättchen (aus verd. Methanol). F: 250—252°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther, Petroläther, Essigester, Benzol und Toluol. Löst sich in organischen Säuren und in verd. Mineralsäuren mit tiefvioletter, in konz. Mineralsäuren mit gelber Farbe. Die essigsaure Lösung färbt Seide, Wolle und Baumwolle violett. — $C_{15}H_{17}ON_3 + HCl$. Violettes Pulver. — $C_{15}H_{17}ON_3 + 2HCl$. Gelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Geht beim Aufbewahren in das Monohydrochlorid über.

g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}ON_2$.

Aminoderivat des 2.4 (bezw. 2.5) - Diphenyl - imidazolons - (5 bezw. 4) $C_{15}H_{12}ON_2$.

2 - Phenyl - 4 (bezw. 5) - [5 - brom - 2 - amino - phenyl] - imidazolon - (5 bezw. 4) - imid $C_{15}H_{13}N_4Br = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot HC\text{—}N \searrow C \cdot C_6H_5$ / $HN{:}C \cdot NH \nearrow$ bezw. desmotrope Form. Diese Konstitution kommt nach FARGHER, *Soc.* 117 [1920], 671 vielleicht der Verbindung $C_{15}H_{12}N_4Br$ (S. 261) zu.

h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_2$.

Aminoderivate des 2-Styryl-chinazolons-(4) $C_{16}H_{12}ON_2$.

3 - Benzalamino - 6 - acetamino - 2 - styryl - chinazolon - (4) $C_{25}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-6-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) mit Benzaldehyd (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc.* 32, 1664). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 238—239° (korr.). Die alkoh. Lösung zeigt grüne Fluorescenz.

$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \langle {}^{CO \cdot N \cdot N:CH \cdot C_6H_5}_{N = C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5}$

3 - Methyl - 7 - amino - 2 - styryl - chinazolon - (4) $C_{17}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 7-Amino-2.3-dimethyl-chinazolon-(4) mit Benzaldehyd (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc.* 32, 1663). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 229,5° bis 230° (korr.).

$H_2N \cdot C_6H_3 \langle {}^{CO \cdot N \cdot CH_3}_{N = C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5}$

7 - Acetamino - 2 - styryl - chinazolon - (4) $C_{18}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \langle {}^{CO \cdot NH}_{N = C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 7-Acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) mit Benzaldehyd (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc.* 32, 1662). — Nadeln (aus Alkohol). F: 323—324° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Aceton und Nitrobenzol, sehr schwer in Wasser und Äther. Löslich in siedender konzentrierter Salzsäure.

3 - Methyl - 7 - acetamino - 2 - styryl - chinazolon - (4) $C_{19}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \langle {}^{CO \cdot N \cdot CH_3}_{N = C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-7-amino-2-styryl-chinazolon-(4) mit Acetanhydrid oder von 7-Acetamino-2.3-dimethyl-chinazolon-(4) mit Benzaldehyd (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc.* 32, 1663). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 272° (korr.).

3.7 - Bis - benzalamino - 2 - styryl - chinazolon - (4) $C_{30}H_{22}ON_4 = C_6H_5 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_3 \langle {}^{CO \cdot N \cdot N:CH \cdot C_6H_5}_{N = C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Kochen von 3.7-Diamino-2-methyl-chinazolon-(4) mit überschüssigem Benzaldehyd (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc.* 32, 1663). — Gelb. F: 238° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Amylalkohol und Nitrobenzol, ziemlich leicht in Benzol und Aceton, sehr schwer in Alkohol und Äther.

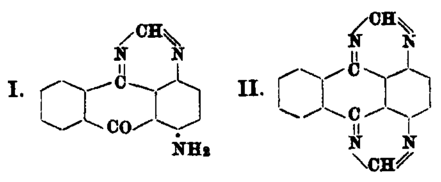
3 - Benzalamino - 7 - acetamino - 2 - styryl - chinazolon - (4) $C_{25}H_{20}O_2N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \langle {}^{CO \cdot N \cdot N:CH \cdot C_6H_5}_{N = C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) mit Benzaldehyd (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc.* 32, 1664). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 261° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Aceton und Nitrobenzol, schwer in Wasser, Äther und Alkalilaugen. Die alkoh. Lösung zeigt grünliche Fluorescenz.

3.7 - Bis - acetamino - 2 - styryl - chinazolon - (4) $C_{20}H_{18}O_3N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \langle {}^{CO \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3}_{N = C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Kochen von 3.7 - Bis - acetamino - 2-methyl-chinazolon-(4) mit Benzaldehyd (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc.* 32, 1664). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 283—284° (korr.). Leicht löslich in heißem Aceton und Nitrobenzol, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Amylalkohol und Chloroform. Löst sich in konz. Salzsäure mit dunkelgelber Farbe.

i) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}ON_2$.

1. Aminoderivat des 4.5 (CO)-Benzoylen-chinazolins $C_{15}H_8ON_2$.

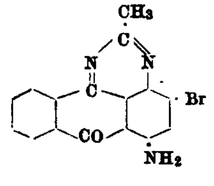
6-Amino-4.5 (CO)-benzoylen-chinazolin („4-Amino-1-anthrapyrimidin") $C_{15}H_9ON_3$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 1.4-Diamino-anthrachinon mit 2 Tln. Formamid und 4 Tln. Phenol (BAYER & Co., D. R. P. 220314; *C.* **1910** I, 1305; *Frdl.* **9**, 743). — Gelbbraune Prismen (aus Pyridin). Löslich in Pyridin mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot und wird auf Zusatz von Formaldehyd karmoisinrot. — Liefert beim Erhitzen mit Formamid auf 180° Anthradipyrimidin (Formel II; Syst. No. 4030).



2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}ON_2$.

1. *Aminoderivat des 2-Methyl-4.5 (CO)-benzoylen-chinazolins* $C_{16}H_{10}ON_2$.

8-Brom-6-amino-2-methyl-4.5 (CO)-benzoylen-chinazolin („4-Amino-2-brom-1-μ-methyl-anthrapyrimidin") $C_{16}H_{10}ON_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dibrom-1-acetamino-anthrachinon mit 20%igem Ammoniak im Autoklaven auf 160° (BAYER & Co., D. R. P. 225982; *C.* **1910** II, 1105; *Frdl.* **10**, 752). — Braunes Pulver. Die Lösung in Pyridin ist gelb und fluoresciert grün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.



2. *Aminoderivat des 3-Oxo-2-[indolyl-(2)]-indolenins* $C_{16}H_{10}ON_2$.

3-Imino-2-[3-amino-indolyl-(2)]-indolenin $C_{16}H_{12}N_4$ = $C_6H_4<\overset{C(:NH)}{\underset{N}{}}\!\!>C\cdot C<\overset{C(NH_2)}{\underset{NH}{}}>C_6H_4$ ist desmotrop mit Indigo-diimid, S. 375.

k) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}ON_2$.

Aminoderivat des 3-[3-Oxo-indolinyliden-(2)]-carbazolenins $C_{20}H_{12}ON_2$.

3-[5-Amino-3-oxo-indolinyliden-(2)]-carbazolenin $C_{20}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 5-Amino-isatinchlorid und Carbazol (BASF, D. R. P. 252387; *C.* **1912** II, 1709; *Frdl.* **11**, 318). — Halogenierung der Disulfit-Verbindung und Anwendung zur Darstellung von Farbstoffen: BASF.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_3H_4O_2N_2$.

1. *Aminoderivat des 3.5-Dioxo-pyrazolidins* $C_3H_4O_2N_2$.

2-Methyl-1-phenyl-4-amino-3.5-dioxo-pyrazolidin $C_{10}H_{11}O_2N_3$ =
$H_2N\cdot HC$——CO
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 2-Methyl-1-phenyl-3.5-dioxo-4-oximino-pyrazolidin in warmem Alkohol + Eisessig mit konz. $Na_2S_2O_4$-Lösung (MICHAELIS, KIRSTEIN, *B.* **46**, 3606). — Blättchen (aus hydrosulfithaltigem Wasser), die sich leicht gelb färben. F: 181° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in Alkohol. Leicht löslich in Säuren. — $C_{10}H_{11}O_2N_3 + 2HCl$. Blättchen, die sich an der Luft rasch braun färben. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

2. ***Aminoderivate des Hydantoins*** $C_3H_4O_2N_2$.

5-Amino-hydantoin $C_3H_5O_2N_3 = \begin{matrix} OC\cdot NH \\ H_2N\cdot HC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eindampfen von 1.3-Diacetyl-5-acetamino-hydantoin mit konz. Salzsäure (BILTZ, GIESLER, *B.* **46**, 3412, 3423). — Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von Silberoxyd eine unlösliche (nicht rein erhaltene) Silberverbindung. Bei der Einw. von Kaliumcyanat in wäßr. Lösung entsteht Allantoin. — $C_3H_5O_2N_3 + HCl$. Blättchen (aus salzsäurehaltigem Methanol). Schäumt bei 218—222° (korr.) auf, bräunt sich gegen 240° und wird gegen 290° unter erneuter Gasentwicklung dunkel. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig und Essigester, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Aceton, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. — Chloroplatinat. Sehr leicht löslich in Wasser.

1.3 - Dimethyl - 5 - methylamino - hydantoin, Acekaffin $C_6H_{11}O_2N_3 = \begin{matrix} OC\cdot N(CH_3) \\ CH_3\cdot NH\cdot HC\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 473). B.* {Beim Eindampfen .... (E. FISCHER, *A.* **215**, 300)}; vgl. a. BILTZ, *B.* **44**, 301). — Sehr leicht löslich in Methanol, Aceton, Eisessig und Essigester, leicht in Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Gibt bei der Einw. von Kaliumcyanat Kaffolin (S. 693); reagiert analog mit Methylisocyanat, Phenylisocyanat, Methylsenföl und Äthylsenföl. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol). F: 191° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, Methanol und Eisessig, fast unlöslich in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

1 - Acetyl - 5 - acetamino - hydantoin $C_7H_9O_4N_3 = \begin{matrix} OC\text{———}NH \\ CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Beim Eindampfen von 1.3-Diacetyl-5-acetamino-hydantoin mit Alkohol (BILTZ, GIESLER, *B.* **46**, 3412, 3423). — Blättchen (aus Alkohol oder Aceton). Sintert von 227° ab und schmilzt bei 240—241° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Äther.

1.3 - Diacetyl - 5 - acetamino - hydantoin $C_9H_{11}O_5N_3 = \begin{matrix} OC\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 1-Acetyl-5-acetamino-hydantoin (s. o.) oder Hydroxonsäure (s. u.) bei $^1/_2$-stdg. bezw. 8-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid (BILTZ, GIESLER, *B.* **46**, 3421, 3423). — Tafeln (aus Aceton + Äther), Prismen (aus Benzol). Sintert von 173° ab, schmilzt bei 184—185° (korr.) und zersetzt sich gegen 245°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol. — Gibt beim Eindampfen mit Alkohol 1-Acetyl-5-acetamino-hydantoin, beim Eindampfen mit konz. Salzsäure 5-Amino-hydantoin.

5 - Carboxyamino - hydantoin, Dihydroallantoxansäure, Hydroxonsäure $C_4H_5O_4N_3 = \begin{matrix} OC\cdot NH \\ HO_2C\cdot NH\cdot HC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 474).* Blättchen (aus Wasser). Bräunt sich von ca. 270° an und zersetzt sich bei schneller Temperatursteigerung gegen 310° (BILTZ, GIESLER, *B.* **46**, 3418; vgl. MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **40**, 1130). Löslich in siedendem Wasser zu 1%; fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (B., G.). — Ist beständig gegen Wasserstoffperoxyd (M., TH.). Wird durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei 130—140° zersetzt (B., G.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 1.3-Diacetyl-5-acetamino-hydantoin (B., G.). — Salze: B., G. — $NH_4C_4H_4O_4N_3$. Bräunt sich von ca. 280° an; schmilzt noch nicht bei 340°. Leicht löslich in heißem Wasser. — $KC_4H_4O_4N_3$. Färbt sich von 290° ab gelb und zersetzt sich gegen 333°. — $AgC_4H_4O_4N_3 + H_2O$. Färbt sich am Licht oder beim Erhitzen von ca. 90° ab gelb.

5 - Carbomethoxyamino - hydantoin, Hydroxonsäuremethylester $C_5H_7O_4N_3 = \begin{matrix} OC\cdot NH \\ CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot HC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von Hydroxonsäure in siedendem Methanol (BILTZ, GIESLER, *B.* **46**, 3420). Beim Erhitzen von hydroxonsaurem Silber mit Methyljodid im Rohr im Wasserbad (B., G.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 275° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. — Wird durch verd. Ammoniak beim Erwärmen verseift.

5 - Carbäthoxyamino - hydantoin, Hydroxonsäureäthylester $C_6H_9O_4N_3 = \begin{matrix} OC\cdot NH \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot HC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Beim Sättigen eines siedenden Gemisches von Hydroxonsäure und absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (BILTZ, GIESLER, *B.* **46**, 3420). — Tafeln (aus Alkohol). F: 277° (korr.; Zers.). In Alkohol leichter löslich als der Methylester.

5-Ureido-hydantoin, Allantoin $C_4H_6O_3N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ >CO *(S. 474)*.

Zur Konstitution vgl. BILTZ, *B.* **43**, 2002; **44**, 291; MENDEL, DAKIN, *J. biol. Chem.* **7**, 155; DAKIN, *Am.* **44**, 52; *Soc.* **107**, 434; FENTON, WILKS, *C.* **1911** I, 809; TITHERLEY, *Soc.* **103**, 1337.

V. Findet sich im Blut von Säugetieren (HUNTER, *J. biol. Chem.* **28**, 372). Vorkommen im Harn verschiedener Säugetiere: HUN., GIVENS, *J. biol. Chem.* **13**, 371; HUN., GIV., GUION, *J. biol. Chem.* **18**, 387; HUN., GIV., HILL, OBERLE, *J. biol. Chem.* **18**, 403. Allantoin-Gehalt von Affenharn nach Verfütterung oder subcutaner Injektion von verschiedenen Purin-Derivaten wie Nucleinsäure, Guanin, Adenin, Harnsäure usw.: HUN., GIV., *J. biol. Chem.* **13**, 371; **17**, 37. Allantoin-Gehalt von Kaninchenharn nach Injektion verschiedener Purin-Derivate: GOLDSCHMIDT, *J. biol. Chem.* **19**, 83; THANNHAUSER, BOMMES, *H.* **91**, 337. Über den Allantoin-Gehalt des Harns hungernder Hunde vgl. z. B. PODUSCHKA, *Ar. Pth.* **44**, 63; UNDERHILL, KLEINER, *J. biol. Chem.* **4**, 167; HOWE, HAWK, *Am. Soc.* **33**, 226, 230; WREATH, HAWK, *Am. Soc.* **33**, 1601; Beeinflussung der Allantoin-Ausscheidung im Harn von Hunden und Kaninchen durch verschiedene Gifte und Produkte der inneren Sekretion: POHL, *Ar. Pth.* **48**, 374; *Bio. Z.* **78**, 203; UN., KL., *J. biol. Chem.* **4**, 174. Zum Vorkommen im menschlichen Harn vgl. a. WIECHOWSKI, *Bio. Z.* **25**, 431; ASCHER, *Bio. Z.* **26**, 370. Vorkommen in der Amnionflüssigkeit des Menschen: UYENO, *J. biol. Chem.* **37**, 94. — Findet sich im Zuckerrübensaft (SMOLENSKI, *Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind.* **1910**, 1215; **1912**, 791; *C.* **1911** I, 518; **1912** II, 768). Über Vorkommen in Weizenkeimen vgl. a. POWER, SALWAY, *Pharm. J.* [4] **37**, 119; *C.* **1913** II, 1232. Kommt in Reisschalen vor (FUNK, *J. Physiology* **45**, 79; *C.* **1912** II, 1669). In der Wurzel von Phaseolus multiflorus (PO., SA., *Pharm. J.* [4] **36**, 550; *C.* **1913** I, 1931). Im Rhizom von Symphytum officinale (TITHERLEY, COPPIN, *Pharm. J.* [4] **34**, 92; *C.* **1912** I, 732; VOGL, *C.* **1918** II, 36). In dem Samen von Datura Metel L. (DE PLATO, *C.* **1910** I, 1622). Weitere Angaben über Vorkommen von Allantoin in Pflanzen: STIEGER, *H.* **86**, 268.

B. Beim Eintragen eines Gemisches von alloxansaurem Harnstoff und Harnstoff in siedendes Essigsäureanhydrid (BEHREND, ZIEGER, *A.* **410**, 359; vgl. a. BILTZ, HANISCH, *J. pr.* [2] **112** [1926], 140). Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf salzsaures 5-Amino-hydantoin in wäßr. Lösung (BILTZ, GIESLER, *B.* **46**, 3412, 3424). Aus Harnsäure durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in schwach alkalischer oder neutraler Lösung bei ca. 100° (VENABLE, *Am. Soc.* **40**, 1100, 1109). Beim Erhitzen von Di-hydantoin-spiran-(5.5') (s. nebenstehende Formel) mit Barytwasser auf dem Wasserbad (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 12, 39). — Zur Krystallmessung vgl. a. RIEDEL, *A.* **413**, 40.

OC<(NH·CO)(NH·C·NH)>... ; OC·NH>CO

F: 235° (Zers.) (WATT, *C.* **1918** I, 824). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 408,5 kcal/Mol (EMERY, BENEDICT, *Am. J. Physiol.* **28**, 307; *C.* **1911** II, 1462). Kryoskopisches Verhalten in Wasser und in wäßr. Natriumbenzoat-Lösung: PELLINI, AMADORI, *R. A. L.* [5] **19** I, 484. Löslich in siedendem Wasser zu 10%, unlöslich in Methanol (BILTZ, *B.* **43**, 2000, 2001). Ist nicht in optisch-aktive Komponenten spaltbar (MENDEL, DAKIN, *J. biol. Chem.* **7**, 153). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung Cyanursäure (VEN., *Am. Soc.* **40**, 1109). Die Oxydation mit Ammoniumpersulfat in heißer wäßriger Natrium- oder Ammoniumacetat-Lösung oder mit Kaliumpermanganat in schwach essigsaurer Lösung führt zur Bildung von Oxalyldiureid und Oxalursäure (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1407, 1408). Spaltet bei der Einw. von Natriumhypochlorit (BILTZ, BEHRENS, *B.* **43**, 1997) oder Natriumhypobromit (v. CORDIER, *M.* **33**, 778) 2 Atome Stickstoff ab. Beständigkeit in wäßr. und in alkal. Lösung: WIECHOWSKI, *Bio. Z.* **25**, 453; GIVENS, *J. biol. Chem.* **18**, 417. Liefert bei der Einw. von Dimethylsulfat in 1 Mol 10%iger Kalilauge (BEHREND, ZIE., *A.* **410**, 372) oder beim Erhitzen seiner Silberverbindung mit Methyljodid und etwas trocknem Silberoxyd im Rohr auf 100° (BILTZ, *B.* **43**, 2000) 3-Methyl-allantoin. Verhalten beim Kochen mit Essigsäureanhydrid: BILTZ, *B.* **44**, 300 Anm. Wird von Fäkalbakterien rasch zersetzt (GIV., *J. biol. Chem.* **18**, 420).

Allantoin wird im Harn von Hunden nach intravenöser Injektion größtenteils unverändert ausgeschieden (TAYLOR, ADOLPH, *J. biol. Chem.* **18**, 521). Wirkung auf das Wachstum von Radieschen: MOLLIARD, *C. r.* **153**, 958. Einfluß auf den Blutdruck: BACKMAN, *C.* **1912** II, 624.

Allantoin gibt mit Chromschwefelsäure bei 100° eine grüne Färbung (AGULHON, THOMAS, *Bl.* [4] **11**, 70, 73). Mit Phenollösung und etwas Alkalihypochlorit entsteht eine grünliche Färbung (THO., *Bl.* [4] **11**, 798). Gibt mit Methylfuril *(vgl. Hptw. Bd. XIX, S. 167)* in Gegenwart von rauchender Salzsäure eine blaue Färbung (FENTON, WILKS, *C.* **1911** I, 809). Allantoin wird aus ca. 0,1%iger Lösung durch Mercurichlorid + Natriumcarbonat quantitativ gefällt (HUNTER, *J. biol. Chem.* **28**, 370). Zur Bestimmung im Harn mittels Quecksilberacetat + Natriumacetat vgl. HANDOVSKY, *H.* **90**, 211; vgl. a. WIECHOWSKI, *Bio. Z.* **25**, 446; GIVENS, *J. biol. Chem.* **18**, 423. Bestimmung im Harn neben Harnstoff: PLIMMER, SKELTON, *Biochem. J.* **8**, 70; neben Glucose: PL., SK., *Biochem. J.* **8**, 641.

$AgC_4H_5O_3N_4$. Vgl. hierüber a. BILTZ, *B.* 43, 2000. — Nitrat. Krystallinisch. F: 154° (TITHERLEY, *Soc.* 103, 1338).

1-Methyl-5-ureido-hydantoin, 1-Methyl-allantoin $C_5H_8O_3N_4$ = $\begin{matrix} OC\text{——}NH \\ H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot HC\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 476).* F: 250—252° (korr.; Zers.) (BILTZ, HEYN, *A.* 413, 97).

3-Methyl-5-ureido-hydantoin, 3-Methyl-allantoin $C_5H_8O_3N_4$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(CH_3) \\ H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot HC\text{——}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 476).* *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Allantoin in 1 Mol 10%iger Kalilauge (BEHREND, ZIEGER, *A.* 410, 372). Beim Erhitzen der Silberverbindung des Allantoins mit Methyljodid und etwas trocknem Silberoxyd im Rohr auf 100° (BILTZ, *B.* 43, 2000). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 7-Methyl-harnsäure mit Kaliumferricyanid in wäßr. Ammoniak (GROHMANN, *A.* 382, 68, 76). — F: 220° bis 222° (Zers.) (BILTZ), 222—224° (G.), 225° (Zers.) (BE., Z.). Schwer löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln (BILTZ). Ist nicht in aktive Komponenten spaltbar (DAKIN, *Soc.* 107, 437). — Spaltet bei Einw. von Natriumhypochlorit 2 Atome Stickstoff ab (BILTZ, BEHRENS, *B.* 43, 1997). Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung geringe Mengen Harnstoff und 3-Methyl-hydantoin (BILTZ).

3-Methyl-5-[ω-methyl-ureido]-hydantoin, 3.8-Dimethyl-allantoin $C_6H_{10}O_3N_4$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(CH_3) \\ CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot HC\text{——}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung aus 3.3′-Dimethyl-di-hydantoin-spiran-(5.5′) (Syst. No. 4171) (BILTZ, HEYN, BERGIUS, *A.* 413, 78, 83). — Prismen (aus Eisessig). F: 222° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Eisessig, fast unlöslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von etwas Phosphoniumjodid 3-Methylhydantoin.

1-Methyl-5-[α-methyl-ureido]-hydantoin, 1.6-Dimethyl-allantoin $C_6H_{10}O_3N_4$ = $\begin{matrix} OC\text{——}NH \\ H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot HC\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1′-Dimethyl-di-hydantoin-spiran-(5.5′) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4171) mit basischem Bleiacetat (dargestellt aus 2 Tln. Bleiacetat, 1 Tl. Bleihydroxyd und 3 Tln. heißem Wasser) in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (BILTZ, HEYN, BERGIUS, *A.* 413, 78, 85). — Nadeln (aus Eisessig). F: 226—227° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Eisessig, fast unlöslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von etwas Phosphoniumjodid 1-Methyl-hydantoin.

$OC\!<\!\begin{matrix} NH\text{——}CO \\ N(CH_3)\cdot C\cdot N(CH_3) \\ OC\text{——}NH \end{matrix}\!>\!CO$

1.3-Dimethyl-5-[α-methyl-ureido]-hydantoin, 1.3.6-Trimethyl-allantoin, Kaffolin $C_7H_{12}O_3N_4$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(CH_3) \\ H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot HC\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$ *(S. 477).* *B.* Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von salzsaurem Acekaffin (S. 691) mit Kaliumcyanat (BILTZ, *B.* 44, 290, 302). — F: 197° (korr.) (B.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Methanol und Chloroform, fast unlöslich in Äther, Aceton, Ligroin, Benzol und Essigester (B.). — Liefert bei der Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure neben N-Methyl-harnstoff 1.3-Dimethyl-hydantoin (B.; B., HEYN, *B.* 45, 1671). Einw. von salpetriger Säure: B. Verhalten beim Eindampfen mit konz. Salzsäure: B.

1.3-Dimethyl-5-[α.ω-dimethyl-ureido]-hydantoin, 1.3.6.8-Tetramethyl-allantoin $C_8H_{14}O_3N_4$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(CH_3) \\ CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot HC\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Bei der Einw. von Methylisocyanat auf Acekaffin (S. 691) in Benzol im Rohr (BILTZ, *B.* 44, 290, 302). Beim Erhitzen von 1.3.1′.3′-Tetramethyl-di-hydantoin-spiran-(5.5′) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4171) mit Barytwasser auf dem Wasserbad (B.). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 92°, wasserfrei bei 112—113°. Leicht löslich in heißem Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester, unlöslich in Äther und Ligroin.

$OC\!<\!\begin{matrix} N(CH_3)\cdot CO \\ N(CH_3)\cdot C\cdot N(CH_3) \\ OC\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!>\!CO$

1.3-Dimethyl-5-[α-methyl-ω-phenyl-ureido]-hydantoin, 1.3.6-Trimethyl-8-phenyl-allantoin $C_{13}H_{16}O_3N_4$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(CH_3) \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot HC\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Acekaffin (S. 691) in Benzol im Rohr (BILTZ, *B.* 44, 290,

304). — Prismen (aus Essigester). F: 197—198°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Methanol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Essigester, fast unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

1.3-Dimethyl-5-[α.ω-dimethyl-thioureido]-hydantoin, 1.3.6.8-Tetramethyl-7-thio-allantoin $C_8H_{14}O_2N_4S$ = $CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot HC\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ > CO. *B.* Beim Kochen von Acekaffin (S. 691) mit Methylsenföl in trocknem Benzol (Biltz, *B.* **44**, 290, 305). — Prismen (aus Benzol). F: 158—159°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Methanol, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

1.3-Dimethyl-5-[α-methyl-ω-äthyl-thioureido]-hydantoin, 1.3.6-Trimethyl-8-äthyl-7-thio-allantoin $C_9H_{16}O_2N_4S$ = $C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot HC\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(CH_3)$ > CO. *B.* Beim Kochen von Acekaffin (S. 691) mit Äthylsenföl in trocknem Benzol (Biltz, *B.* **44**, 290, 305). — Nadeln (aus Benzol). F: 135°. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. — Zersetzt sich beim Aufbewahren mit Quecksilberoxyd in wäßr. Lösung.

1-Methyl-3-äthyl-5-[α-methyl-ureido]-hydantoin, 1.6-Dimethyl-3-äthyl-allantoin $C_8H_{14}O_3N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot HC\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(C_2H_5)$ > CO. *B.* Beim Erhitzen von 1.1′-Dimethyl-3-äthyl-di-hydantoin-spiran-(5.5′) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4171) mit Barytwasser auf dem Wasserbad (Biltz, Max, *A.* **414**, 86, 92). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton, sehr schwer löslich in Äther, Ligroin und Benzol.

OC<$N(C_2H_5)\cdot CO$ / $N(CH_3)$—C·$N(CH_3)$ / OC——NH >CO

1-Methyl-3-äthyl-5-[α-methyl-ω-äthyl-ureido]-hydantoin, 1.6-Dimethyl-3.8-diäthyl-allantoin $C_{10}H_{18}O_3N_4$ = $C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot HC\cdot N(CH_3)$ / $OC\cdot N(C_2H_5)$ > CO. *B.* Beim Erhitzen von 1.1′-Dimethyl-3.3′-diäthyl-di-hydantoin-spiran-(5.5′) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4171) mit Barytwasser auf dem Wasserbad (Biltz, Max, *A.* **414**, 79, 84). — Prismen (aus Alkohol). F: 124° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Methanol und Chloroform, löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin.

OC<$N(C_2H_5)\cdot CO$ / $N(CH_3)$—C—$N(CH_3)$ / $OC\cdot N(C_2H_5)$ >CO

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_4H_6O_2N_2$.

1. *Aminoderivate des 5-Methyl-hydantoins* $C_4H_6O_2N_2$ (vgl. a. No. 2).

5-Ureido-5-methyl-hydantoin, 5-Methyl-allantoin, Homoallantoin, „Pyvuril" $C_5H_8O_3N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH$ / CH_3 > C·NH / OC·NH > CO *(S. 478)*. Läßt sich nicht in optisch aktive Komponenten zerlegen (Dakin, *Soc.* **107**, 438).

1-Propyl-5-propylaminomethyl-hydantoin $C_{10}H_{19}O_2N_3$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)$ / OC———NH > CO. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus β-Propylamino-α-propylureido-propionsäure beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (Frankland, Smith, *Soc.* **103**, 1001). — Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit Kaliumcyanat in Wasser „1.7-Dipropyl-tetrahydroharnsäure" (S. 695). — $C_{10}H_{19}O_2N_3 + HCl$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 247° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Allyl-5-allylaminomethyl-hydantoin $C_{10}H_{15}O_2N_3$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)$ / OC———NH > CO. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus β-Allylamino-α-allylureido-propionsäure analog der vorangehenden Verbindung (Frankland, Smith, *Soc.* **103**, 1003). — $C_{10}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 217° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Benzyl-5-benzylaminomethyl-hydantoin $C_{18}H_{19}O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot HC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)$ / OC——NH >CO. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus β-Benzyl-amino-α-carbaminylbenzylamino-propionsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 463) beim Erwärmen mit 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (FRANKLAND, *Soc.* **97**, 1690). — Nadeln (aus Methanol). F: 112—115°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $C_{18}H_{19}O_2N_3$ + HCl. Prismen. F: 224°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Propyl-5-[(α-propyl-ureido)-methyl]-hydantoin, „1.7-Dipropyl-tetrahydro-harnsäure" $C_{11}H_{20}O_3N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot HC \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)$ / OC——NH >CO. *B.* Beim Aufbewahren von 1-Propyl-5-propylaminomethyl-hydantoinhydrochlorid mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (FRANKLAND, SMITH, *Soc.* **103**, 1001). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184,5° (Zers.). Löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Benzyl-5-[(α-benzyl-ureido)-methyl]-hydantoin, „1.7-Dibenzyl-tetrahydro-harnsäure" $C_{19}H_{20}O_3N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot HC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)$ / OC——NH >CO. *B.* Bei wiederholtem Kochen von 1-Benzyl-5-benzylaminomethyl-hydantoin mit Kaliumcyanat und Salzsäure in methylalkoholisch-alkoholischer Lösung (FRANKLAND, *Soc.* **97**, 1689). — Prismen (aus Methanol). F: 177—178°. Schwer löslich in Methanol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

2. *Aminoderivat des Hydrouracils oder des 5-Methyl-hydantoins.*

5-Ureido-hydrouracil $C_5H_8O_3N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot HC<^{CO-NH}_{CH_2 \cdot NH}>CO$ oder **5-Ureido-methyl-hydantoin** $C_5H_8O_3N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH$ / $OC \cdot NH$ >CO, „Tetrahydroharnsäure" *(S. 479)*. *B.* Man behandelt α.β-Diamino-propionsäure-hydrobromid mit Bromwasserstoffsäure und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung und dampft das Reaktionsprodukt mit Salzsäure ein (FRANKLAND, *Soc.* **97**, 1319). — Krystalle (aus Wasser). F: 216° (Zers.).

3. Aminoderivat des 5-Propyl-hydantoins $C_6H_{10}O_2N_2$.

5-[γ-Amino-propyl]-hydantoin-imid-(2), Lactam der δ-Amino-α-guanidino-n-valeriansäure $C_6H_{12}ON_4$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH$ / $OC \cdot NH$ >C:NH. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei wiederholtem Erhitzen von δ-Benzamino-α-guanidino-n-valeriansäure (Ergw. Bd. IX, S. 119) mit 33%iger Salzsäure auf 140—150° (SÖRENSEN, HÖYRUP, ANDERSEN, *H.* **76**, 85). — $C_6H_{12}ON_4$ + 2HCl. Prismatische Krystalle (aus alkoholisch-wäßriger Salzsäure). F: ca. 200° (MAQUENNEscher Block). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_6H_{12}ON_4 + 2C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 240—245° (MAQUENNEscher Block).

4. Aminoderivat des 5-Butyl-hydantoins $C_7H_{12}O_2N_2$.

5-[δ-Amino-butyl]-hydantoin-imid-(2), Lactam der ε-Amino-α-guanidino-capronsäure $C_7H_{14}ON_4$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot HC \cdot NH$ / $OC \cdot NH$ >C:NH. *B.* Beim Kochen von ε-Benz-amino-α-guanidino-n-capronsäure mit konz. Salzsäure (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **43**, 935, 2189). — Krystallinisches Pulver (aus Methanol + Alkohol). Färbt sich gegen 175—180° ziegelrot und zersetzt sich gegen 190° (F., Z., *B.* **43**, 2190). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Methanol, schwerer in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther (F., Z., *B.* **43**, 2190). — Gibt mit Silberoxyd eine unlösliche Silberverbindung (F., Z., *B.* **43**, 2190). — $C_7H_{14}ON_4$ + 2HCl. Prismen (aus alkoh. Salzsäure). F: 212° (korr.) (F., Z., *B.* **43**, 936). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_7H_{14}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 230—240° (F., Z., *B.* **43**, 2191). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 225—230° (Zers.; korr.) (F., Z., *B.* **43**, 936).

b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_4H_4O_2N_2$.

1. *Aminoderivate des 2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidins* $C_4H_4O_2N_2$.

5-Amino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 5-Amino-uracil $C_4H_5O_2N_3 = H_2N\cdot C{<}{CO\cdot NH \atop CH\cdot NH}{>}CO$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-5-imino-hexahydropyrimidin, S. 408.

5.6-Diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin bezw. **5.6-Diamino-2.4-dioxy-pyrimidin** $C_4H_6O_2N_4 = H_2N\cdot C{<}{CO\text{——}NH \atop C(NH_2)\cdot NH}{>}CO$ bezw. $H_2N\cdot C{<}{C(OH){=}N \atop C(NH_2)\cdot N}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **4.5-Diamino-uracil** *(S. 481)*. Das Sulfat gibt beim Kochen mit wäßr. Kaliumcyanat-Lösung „4-Imino-pseudoharnsäure" (S. 697) (LEVENE, SENIOR, *J. biol. Chem.* **25**, 618). Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff auf 170—180° Harnsäure (JOHNSON, JOHNS, *Am. Soc.* **36**, 550; L., S.). Bei der Einw. von d-Glucose auf 4.5-Diamino-uracil in wäßr. Lösung entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_7N_4$ (Syst. No. 4753 E) (THANNHAUSER, DORFMÜLLER, *B.* **47**, 1307; T., D.R.P. 285286; *C.* **1915** II, 373; *Frdl.* **12**, 776). — Gibt mit Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure blaue Färbungen (JOHNSON, JOHNS, *Am. Soc.* **36**, 975). — $2C_4H_6O_2N_4 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (E. FISCHER, *B.* **47**, 2611).

5.6-Diamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin bezw. **2.5.6-Triamino-4-oxy-pyrimidin (2.5.6-Triamino-pyrimidon-(4))** $C_4H_7ON_5 = H_2N\cdot C{<}{CO\text{——}NH \atop C(NH_2)\cdot NH}{>}C{:}NH$ bezw. $H_2N\cdot C{<}{C(OH){=}N \atop C(NH_2)\cdot N}{>}C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 481)*. *B.* {Beim Kochen von 6-Oxo-2.4-diimino-5-oximino-hexahydropyrimidin ..... TRAUBE, *B.* **33**, 1377}; vgl. T., DUDLEY, *B.* **46**, 3844. — Liefert beim Kochen mit Ameisensäure (D: 1,2) 6-Amino-5-formamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin (T., D.; BAYER & Co., D.R.P. 264009; *C.* **1913** II, 1179; *Frdl.* **11**, 966), bei längerem Kochen mit Ameisensäure Guanin (T., D.). — Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung blaue Färbungen (LEWIS, NICOLET, *J. biol. chem.* **16**, 371; vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239).

1.3-Dimethyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-uracil $C_6H_{10}O_2N_4 = H_2N\cdot C{<}{CO\text{——}N(CH_3) \atop C(NH_2)\cdot N(CH_3)}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 482)*. Liefert beim Eindampfen mit Galaktonsäure in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad Galaktonsäure-[1.3-dimethyl-6-amino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidyl-(5)]-amid (S. 697) (THANNHAUSER, DORFMÜLLER, *B.* **47**, 1306). Bei der Einw. von Schleimsäure in siedendem Wasser entstehen Schleimsäure-[1.3-dimethyl-6-amino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidyl-(5)]-monoamid und eine in Nadeln krystallisierende Verbindung (T., D.; T., D.R.P. 285286; *C.* **1915** II, 373; *Frdl.* **12**, 776). Beim Behandeln mit d-Glucose erhält man eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_7N_4$ (Syst. No. 4753 E), mit Lactose eine Verbindung $C_{18}H_{30}O_{12}N_4$ (Syst. No. 4763 B) (T., D.).

6-Amino-5-formamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin bezw. **2.6-Diamino-5-formamino-4-oxy-pyrimidin** $C_5H_7O_2N_5 = OHC\cdot NH\cdot C{<}{CO\text{——}NH \atop C(NH_2)\cdot NH}{>}C{:}NH$ bezw. $OHC\cdot NH\cdot C{<}{C(OH){=}N \atop C(NH_2)\cdot N}{>}C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 2.5.6-Triamino-4-oxy-pyrimidin mit Ameisensäure (D: 1,2) (TRAUBE, DUDLEY, *B.* **46**, 3845; BAYER & Co., D.R.P. 264009; *C.* **1913** II, 1179; *Frdl.* **11**, 966). — Blättchen mit $1H_2O$ (aus viel Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (T., D.; B. & Co.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol (T., D.). Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure und verd. Natronlauge (T., D.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (T., D.). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Natronlauge unter Ammoniak-Entwicklung (T., D.). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen auf 300° Guanin und andere Produkte (T., D.). Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat und 1n-Natronlauge 3-Methyl-6-amino-5-formamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin (T., D.; B. & Co.). — **Sulfat.** Krystalle. Schwer löslich in Wasser (T., D.).

3-Methyl-6-amino-5-formamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin $C_6H_9O_2N_5 = OHC\cdot NH\cdot C{<}{CO\text{—}N(CH_3) \atop C(NH_2)\cdot NH}{>}C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 6-Amino-5-formamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin mit Dimethylsulfat und 1n-Natronlauge (TRAUBE, DUDLEY, *B.* **46**, 3847; BAYER & Co., D.R.P. 264009; *C.* **1913** II, 1179;

Frdl. 11, 967). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (T., D.). — Gibt beim Erhitzen auf 290—295° oder bei längerem Kochen mit Ameisensäure (D: 1,2) 1-Methyl-guanin (Syst. No. 4136) (T., D.; B. & Co.). Beim Eindampfen mit konz. Salpetersäure hinterbleibt ein purpurfarbener Rückstand (T., D.). Bei der Einw. von Silbernitrat-Lösung entsteht eine amorphe Silberverbindung, die beim Erwärmen mit Ammoniak reduziert wird (T., D.).

6-Amino-5-ureido-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin bezw. **6-Amino-5-ureido-2.4-dioxy-pyrimidin** $C_5H_7O_3N_5 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C{<}\begin{matrix}CO\text{——}NH\\C(NH_2)\cdot NH\end{matrix}{>}CO$ bezw. $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C{<}\begin{matrix}C(OH){=}N\\C(NH_2)\cdot N\end{matrix}{>}C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, „4-Imino-pseudoharnsäure". *B.* Beim Kochen von 5.6-Diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidinsulfat mit wäßr. Kaliumcyanat-Lösung (LEVENE, SENIOR, *J. biol. Chem.* 25, 618). — Platten mit 1 H_2O (aus Wasser). 7 g lösen sich in 1 l Wasser bei 100°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° Harnsäure.

Galaktonsäure-[1.3-dimethyl-6-amino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidyl-(5)]-amid $C_{12}H_{20}O_8N_4 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH\cdot C{<}\begin{matrix}CO\text{——}N(CH_3)\\C(NH_2)\cdot N(CH_3)\end{matrix}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von 1.3-Dimethyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin und Galaktonsäure auf dem Wasserbad (THANNHAUSER, DORFMÜLLER, *B.* 47, 1306). — Nadeln (aus Wasser). F: 253—254° (Zers.).

Schleimsäure-mono-[1.3-dimethyl-6-amino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidyl-(5)]-amid $C_{12}H_{18}O_9N_4 = HO_2C\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH\cdot C{<}\begin{matrix}CO\text{——}N(CH_3)\\C(NH_2)\cdot N(CH_3)\end{matrix}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von 1.3-Dimethyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin und Schleimsäure auf dem Wasserbad, neben einer in Nadeln krystallisierenden Verbindung (THANNHAUSER, DORFMÜLLER, *B.* 47, 1305; T., D.R.P. 285286; *C.* 1915 II, 373; *Frdl.* 12, 776). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich von 200° an braun. F: 284—285° (Zers.).

5.6-Diamino-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin bezw. **5.6-Diamino-4-oxy-2-mercapto-pyrimidin** $C_4H_6ON_4S = H_2N\cdot C{<}\begin{matrix}CO\text{——}NH\\C(NH_2)\cdot NH\end{matrix}{>}CS$ bezw. $H_2N\cdot C{<}\begin{matrix}C(OH){=}N\\C(NH_2)\cdot N\end{matrix}{>}C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **4.5-Diamino-2-thio-uracil** (*S. 486*). *B.* Aus Thioharnstoff und Aminomalonsäure-nitril in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* 36, 355). — Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff auf 170—180° 6.8-Dioxy-2-mercapto-purin (Syst. No. 4156) (JOHNS, HOGAN, *J. biol. Chem.* 14, 302). Beim Erhitzen mit Thioharnstoff auf 180° entsteht 6-Oxy-2.8-dimercaptopurin (JOHNS, H.).

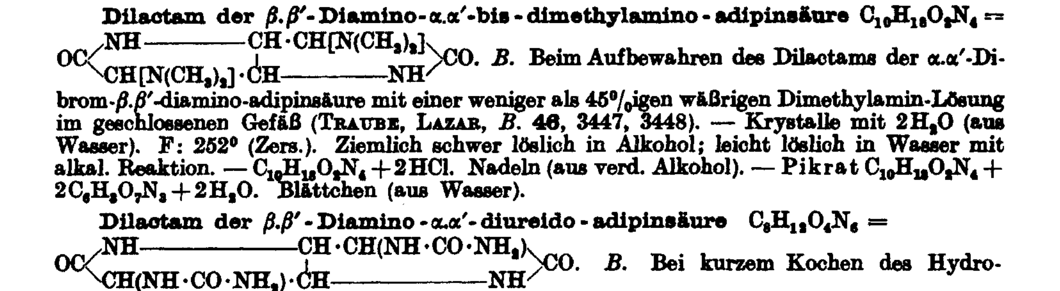
2. *Aminoderivate des 4.6-Dioxo-tetrahydropyrimidins* $C_4H_4O_2N_2$.

2.5-Diamino-4.6-dioxo-tetrahydropyrimidin $C_4H_6O_2N_4 = H_2N\cdot HC{<}\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\text{—}N\end{matrix}{>}C\cdot NH_2$ ist desmotrop mit 5-Amino-barbitursäure-imid-(2), S. 704.

Vicin $C_{10}H_{16}O_7N_4$ s. Syst. No. 4753 E.

2. Aminoderivate des Dilactams der $\beta.\beta'$-Diamino-adipinsäure $C_6H_8O_2N_2$.

Dilactam der $\alpha.\beta.\alpha'.\beta'$-Tetraamino-adipinsäure $C_6H_{10}O_2N_4 = OC{<}\begin{matrix}NH\text{———}CH\cdot CH(NH_2)\\CH(NH_2)\cdot CH\text{———}NH\end{matrix}{>}CO$. *B.* Beim Erhitzen des Dilactams der $\alpha.\alpha'$-Dibrom-$\beta.\beta'$-diamino-adipinsäure (S. 337) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 105° (TRAUBE, LAZAR, *B.* 46, 3443). In geringer Menge bei starkem Erhitzen des Monolactams der $\alpha.\alpha'$-Dibrom-$\beta.\beta'$-diamino-adipinsäure-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 685) mit alkoh. Ammoniak (T., L.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Das Hydrochlorid gibt bei kurzem Kochen mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung das Dilactam der $\beta.\beta'$-Diamino-$\alpha.\alpha'$-diureido-adipinsäure (S. 698). — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{10}O_2N_4+H_2SO_4$. 0,177 Tle. lösen sich in 100 Tln. siedendem Wasser. — $C_6H_{10}O_2N_4+2HNO_3$. Blättchen. Löslich in Wasser.



Dilactam der β.β'-Diamino-α.α'-bis-dimethylamino-adipinsäure $C_{10}H_{18}O_2N_4$ = $OC\langle{NH-CH\cdot CH[N(CH_3)_2] \atop CH[N(CH_3)_2]\cdot CH-NH}\rangle CO$. *B.* Beim Aufbewahren des Dilactams der α.α'-Dibrom-β.β'-diamino-adipinsäure mit einer weniger als 45%igen wäßrigen Dimethylamin-Lösung im geschlossenen Gefäß (TRAUBE, LAZAR, *B.* **46**, 3447, 3448). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 252° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — $C_{10}H_{18}O_2N_4 + 2HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). — Pikrat $C_{10}H_{18}O_2N_4 + 2C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

Dilactam der β.β'-Diamino-α.α'-diureido-adipinsäure $C_8H_{12}O_4N_6$ = $OC\langle{NH-CH\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2) \atop CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH-NH}\rangle CO$. *B.* Bei kurzem Kochen des Hydrochlorids des Dilactams der α.β.α'.β'-Tetraamino-adipinsäure mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (TRAUBE, LAZAR, *B.* **46**, 3444). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Salzsäure). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Löslich in konz. Salzsäure.

3. Aminoderivat des 2.4-Dioxo-5.5-diäthyl-tetrahydropyrimidins $C_8H_{12}O_2N_2$.

6-Dichloramino-2.4-dioxo-5.5-diäthyl-tetrahydropyrimidin $C_8H_{11}O_2N_3Cl_2$ = $(C_2H_5)_2C\langle{CO-NH \atop C(NCl_2)=N}\rangle CO$. *B.* Aus 2.6-Dioxo-4-imino-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin (S. 417) und Chlor in Wasser unter Kühlung (BAYER & Co., D.R.P. 217946; *C.* **1910** I, 702; *Frdl.* **9**, 1000). — F: 147°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen. — Gibt beim Behandeln mit Säuren wieder 2.6-Dioxo-4-imino-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin. Bei längerem Kochen mit Wasser erhält man 5.5-Diäthylbarbitursäure.

c) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_8H_6O_2N_2$.

1. *Aminoderivate des 1.4-Dioxo-tetrahydrophthalazins* $C_8H_6O_2N_2$.

5-Amino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin bezw. **5-Amino-1.4-dioxy-phthalazin** $C_8H_7O_2N_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Entsteht in Form seines Hydrazinsalzes beim Kochen von 3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(1) mit überschüssigem Hydrazinhydrat (CURTIUS, SEMPER, *B.* **46**, 1170). Bildet sich aus 5-Carbäthoxyamino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin oder N.N'-Bis-[1.4-dioxo-tetrahydrophthalazinyl-(5)]-harnstoff (s. u.) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (C., *J. pr.* [2] **91**, 97). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt oberhalb 300° (C.). Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in heißem Eisessig mit blauer Fluorescenz (C.). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (C.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 145—150° 3-Amino-benzoesäure (C.). — Salze: C., S. — Natriumsalz. Tafeln. — $KC_8H_6O_2N_3$. — Bariumsalz. Gelbe Krystalle. — Hydrazinsalz. Gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Ammoniak, Soda-Lösung und Hydrazinhydrat.

5-Carbäthoxyamino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin $C_{11}H_{11}O_4N_3$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_3\langle{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 1.4-Dioxo-tetrahydrophthalazin-carbonsäure-(5)-azid (S. 591) mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 95). — Graues Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°.

N.N'-Bis-[1.4-dioxo-tetrahydrophthalazinyl-(5)]-harnstoff $C_{17}H_{12}O_5N_6$ = $\left[{HN\cdot CO \atop HN\cdot CO}\rangle C_6H_3\cdot NH\right]_2 CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dioxo-tetrahydrophthalazin-carbonsäure-(5)-azid mit Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 96). — Nadeln oder Säulen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° 5-Amino-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin, bei längerem Erhitzen auf 145—150° 3-Amino-benzoesäure.

2. *Aminoderivat des 2.4-Dioxo-tetrahydrochinazolins* $C_8H_6O_2N_2$.

6.8-Diamino-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin bezw. **6.8-Diamino-2.4-dioxy-chinazolin** $C_8H_8O_2N_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 6.8-Dinitro-2.4-dioxotetrahydrochinazolin mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* **41**, 2060). — Gelbe Nadeln (aus verd. Ammoniak). Wird bei ca. 200° dunkel und zersetzt sich bei 335° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Schwer löslich in heißer verdünnter Natronlauge und Ammoniak, löslich in verd. Säuren. Die Lösungen in Alkalien oder Säuren oxydieren sich an der Luft.

3. *Aminoderivate des 2.3-Dioxo-tetrahydrochinoxalins* $C_8H_6O_2N_2$.

6-Amino-2.3-dioxo-tetrahydrochinoxalin bezw. **6-Amino-2.3-dioxy-chinoxalin** $C_8H_7O_2N_3$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 488)*. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 7-Amino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin (S. 681) mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung (WALDMANN, *J. pr.* [2] **91**, 200). — $C_8H_7O_2N_3 + HCl$. Braunes Krystallpulver. Ist bei 305° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Alkohol und Äther. Ziemlich leicht löslich in Alkalien und Soda-Lösung.

Dibromderivat $C_8H_5O_2N_3Br_2$. *B.* Beim Behandeln von 7-Amino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin mit Bromwasser (WALDMANN, *J. pr.* [2] **91**, 201). — Gelber flockiger Niederschlag. Bleibt beim Erhitzen auf 305° unverändert. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Leicht löslich in Natronlauge. Löslich in konz. Salzsäure mit gelbroter Farbe.

2. Aminoderivate des 5-Benzyl-hydantoins $C_{10}H_{10}O_2N_2$.

5-[4-Amino-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH$ / $OC\cdot NH$ > CO. *B.* Bei der Reduktion von 5-[4-Nitro-benzyl]-hydantoin oder 5-[4-Nitro-benzal]-hydantoin mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (JOHNSON, BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **12**, 186, 188). Aus 5-[4-Nitro-benzal]-hydantoin beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (J., B.). — Prismen (aus 95%igem Alkohol). F: 145°. — $C_{10}H_{11}O_2N_3 + HCl$. Prismen (aus alkoholischer oder verdünnter Salzsäure). F: 255—257° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{11}O_2N_3 + HI$. Nadeln (aus 95%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 220°.

3-Phenyl-5-[4-amino-benzyl]-hydantoin $C_{16}H_{15}O_2N_3$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC$——NH / $OC\cdot N(C_6H_5)$ > CO. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-5-[4-nitro-benzal]-hydantoin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (JOHNSON, BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **12**, 184). — Prismen (aus 95%igem Alkohol). F: 143°. — $C_{16}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Prismen. F: 260—262° (Zers.). — $C_{16}H_{15}O_2N_3 + HI$. Prismen (aus 95%igem Alkohol). F: 275° (Zers.). — $C_{16}H_{15}O_2N_3 + H_2SO_4$. Prismen (aus verd. Schwefelsäure). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 190° und 250° (Zers.). — $C_{16}H_{15}O_2N_3 + HNO_3$. Tafeln (aus Salpetersäure). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 190° und 240° (Zers.).

d) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$.

6-Amino-2.2-dimethyl-4.5-phthalyl-benzimidazolin, N¹.N²-Isopropyliden-1.2.4-triamino-anthrachinon $C_{17}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.2.4-Triamino-anthrachinon mit Aceton in Gegenwart von Zinkchlorid (BAYER & Co., D.R.P. 264290; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 646). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Löslich in Pyridin mit rotgelber, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure, die Wolle rot färbt.

e) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_8O_2N_2$.

1. ***Aminoderivate des 1.8(CO)-Benzoylen-phthalazons-(4) (Pyridazonanthrons)*** $C_{15}H_8O_2N_2$.

3-Phenyl-7-amino-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), „4-Amino-N-phenyl-pyridazonanthron" $C_{21}H_{13}O_2N_3$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-7-chlor-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4) (S. 368) mit p-Toluolsulfamid, Kaliumacetat und Kupferacetat oder Kupferpulver in Nitrobenzol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ULLMANN, MINAJEFF, *A.* **388**, 219; AGFA, D.R.P. 271902; *C.* **1914** I, 1387; *Frdl.* **11**, 583). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 340° (korr.) (U., M.). Unlöslich in Benzol und Alkohol, leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol mit grünstichig gelber Farbe (U., M.). — Gibt beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure 3-[4-Sulfo-phenyl]-7-amino-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4) (AGFA). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grüngelb (U., M.).

7-Anilino-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), „4-Anilinopyridazonanthron" $C_{21}H_{13}O_2N_3$, Formel II ($R = C_6H_5$). *B.* Beim Kochen von 7-Chlor-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4) (S. 368) mit Anilin, Kaliumacetat und Kupferacetat (ULLMANN, D. R. P. 248998; *C.* **1912** II, 303; *Frdl.* **11**, 582). — Orangerote Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol; leicht löslich in siedendem Pyridin und Nitrobenzol. — Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entsteht ein gelber Wollfarbstoff.

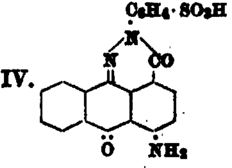
7-p-Toluidino-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), „4-p-Toluidino-pyridazonanthron" $C_{22}H_{15}O_2N_3$, Formel II ($R = C_6H_4\cdot CH_3$). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung bei Anwendung von p-Toluidin (ULLMANN, MINAJEFF, *A.* **388**, 218). — Orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 352° (korr.). Leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Pyridin, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert bei Einw. von rauchender Schwefelsäure eine gelbe Sulfonsäure, die Wolle grüngelb färbt. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

3-Phenyl-7-p-toluidino-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), „4-p-Toluidino-N-phenyl-pyridazonanthron" $C_{28}H_{19}O_2N_3$, Formel III ($R = C_6H_4\cdot CH_3$). *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-7-chlor-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4) (S. 368) mit p-Toluidin, Kaliumacetat und Kupferacetat (ULLMANN, MINAJEFF, *A.* **388**, 220; U., D.R.P. 248998; *C.* **1912** II, 303; *Frdl.* **11**, 582). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 303° (korr.) (U., M.). Unlöslich in Äther, Aceton und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol und Amylalkohol, leicht in heißem Pyridin und Nitrobenzol (U., M.). Löslich in 300 Tln. siedendem Eisessig (U., M.). — Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure eine rötliche Sulfonsäure, die Wolle orange färbt (U., M.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (U., M.).

3-Phenyl-7-[anthrachinonyl-(1)-amino]-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), „4-α-Anthrachinonylamino-N-phenyl-pyridazonanthron" $C_{35}H_{19}O_4N_3$, Formel III $\left(R = C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_4\right)$. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-7-chlor-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4) mit 1-Amino-anthrachinon, Kaliumacetat und Kupferacetat in Nitrobenzol (ULLMANN, MINAJEFF, *A.* **388**, 220). — Rote Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 405°. Leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Unlöslich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung.

3-Phenyl-7-[anthrachinonyl-(2)-amino]-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), „4-β-Anthrachinonylamino-N-phenyl-pyridazonanthron" $C_{35}H_{19}O_4N_3$, Formel III $\left(R = C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_4\right)$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ULLMANN, MINAJEFF, *A.* **388**, 221). — Braune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 430°. — Färbt Baumwolle aus der $Na_2S_2O_4$-Küpe gelbbraun.

3-[4-Sulfo-phenyl]-7-amino-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4), „4-Amino-N-[4-sulfo-phenyl]-pyridazonanthron" $C_{21}H_{13}O_5N_3S$, Formel IV. *B.* Man kocht 4-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat und erhitzt das entstandene N-[4-Sulfo-phenyl]-chlorpyridazonanthron bei Gegenwart von Kupfer unter Druck mit verd. Ammoniak (AGFA, D.R.P. 271902; *C.* **1914** I, 1387; *Frdl.* **11**,

IV. 

583). Beim Erwärmen von 3-Phenyl-7-amino-1.8(CO)-benzoylen-phthalazon-(4) mit rauchender Schwefelsäure (5% SO_3-Gehalt) auf 40—50° (AGFA). — Färbt Wolle aus saurem Bad grüngelb.

„5-Amino-N-phenyl-pyridazonanthron" $C_{21}H_{13}O_2N_3$, Formel V. *B.* Beim Erwärmen von 5-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Kaliumacetat und Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* 388, 214). — Carminrote Blättchen. F: 320°. Leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol, schwer in Toluol, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Die braungelbe Lösung in rauchender Schwefelsäure wird beim Erwärmen violett.

V. [Formel: C_6H_5, N, N, CO, H_2N, O]

2. *Aminoderivate des 4.5(CO)-Benzoylen-chinazolons-(2) (Anthrapyrimidons)* $C_{15}H_8O_2N_2$.

6-Amino-4.5(CO)-benzoylen-chinazolon-(2), Amino-anthrapyrimidon $C_{15}H_9O_2N_3$, Formel VI. *B.* Beim Erhitzen von [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-urethan oder von [4-Chlor-anthrachinonyl-(1)]-urethan (dargestellt durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 4-Chlor-1-amino-anthrachinon oder durch Chlorieren von [Anthrachinonyl-(1)]-urethan) mit 20%igem Ammoniak unter Druck auf 150° (BAYER & Co., D.R.P. 225982; *C.* 1910 II, 1105; *Frdl.* 10, 752). — Dunkelbraune Krystalle. Löslich in Pyridin mit roter Farbe und gelblicher Fluorescenz. Löslich in wäßr. Alkalien mit kirschroter Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot und fluoresciert grün.

VI. [Formel: O, C, N, NH, O, NH_2]

6-p-Toluidino-4.5(CO)-benzoylen-chinazolon-(2), p-Toluidino-anthrapyrimidon $C_{22}H_{15}O_2N_3$, Formel VII. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon mit Harnstoff und Phenol (BAYER & Co., D.R.P. 220314; *C.* 1910 I, 1305; *Frdl.* 9, 742). — Bronzeglänzende Prismen. Löslich in Pyridin mit rotvioletter Farbe. — Liefert eine Sulfonsäure, die Wolle violett färbt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

VII. [Formel: O, C, N, NH, O, $NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$]

1-Methyl-6-[anthrachinonyl-(2)-amino]-4.5(CO)-benzoylen-chinazolon-(2), β-Anthrachinonylamino-methylanthrapyrimidon $C_{30}H_{17}O_4N_3$, Formel VIII. *B.* Beim Kochen von 1-Methylamino-4-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 463) mit Harnstoff, Phenol und Zinkchlorid (BAYER & Co., D.R.P. 220314; *C.* 1910 I, 1305; *Frdl.* 9, 742). — Violette Flocken. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzigblau und wird beim Verdünnen mit Wasser grün. — Färbt Baumwolle aus orangebrauner Küpe rotviolett.

VIII. [Formel: O, C, N, $N\cdot CH_3$, O, $NH\cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_4$]

2. Aminoderivate des Indigos $C_{16}H_{10}O_2N_2$.

6.6'-Diamino-indigo $C_{16}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 491*). Gibt mit Brom 5.7.5'.7'-Tetrabrom-6.6'-diamino-indigo (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 221531; *C.* 1910 I, 1856; *Frdl.* 10, 399; vgl. GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* 47, 2372).

[Formel: $H_2N\cdot C_6H_3<^{CO}_{NH}>C=C<^{CO}_{NH}>C_6H_3\cdot NH_2$]

5.7.5'.7'-Tetrabrom-6.6'-diamino-indigo $C_{16}H_8O_2N_4Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6.6'-Diamino-indigo mit Brom (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 221531; *C.* 1910 I, 1856; *Frdl.* 10, 399). — Nicht rein dargestellt. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* 47, 2372). Über das Absorptionsspektrum in Benzoesäuremethylester vgl. G., S. — Gibt beim Diazotieren und nachfolgenden Erwärmen mit Alkohol 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo (G., S.). — Färbt Baumwolle aus orangefarbener Küpe braun. Ist unter der Bezeichnung Cibabraun R im Handel (vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1325).

[Formel: Br, H_2N, CO, NH, C=C, CO, NH, Br, NH_2, Br, Br]

3. Aminoderivate des 4.4'-Dimethyl-indigos $C_{18}H_{14}O_2N_2$.

6.6'-Dichlor-7.7'-bis-acetamino-4.4'-dimethyl-indigo $C_{22}H_{18}O_4N_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4.ω-Dichlor-6-nitro-5-acetamino-2-methyl-acetophenon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 378) mit Zink und Essigsäure

[Formel: CH_3, Cl, CO, NH, C=C, CO, NH, CH_3, Cl, $NH\cdot CO\cdot CH_3$, $NH\cdot CO\cdot CH_3$]

(KUNCKELL, *J. pr.* [2] **89**, 326; BODINUS, *Ch. Z.* **40**, 326). — Dunkelblaue Flocken. Löslich in Anilin, schwer löslich in Chloroform und Eisessig mit blauer Farbe, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Löslich in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (B.) und in rauchender Salpetersäure (K.) mit grüner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (K.) unter Sulfurierung (B.).

6.6'-Dibrom-7.7'-bis-acetamino-4.4'-dimethyl-indigo $C_{22}H_{18}O_4N_4Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KUNCKELL, *J. pr.* [2] **89**, 328; vgl. BODINUS, *Ch. Z.* **40**, 326). — Verhält sich wie die vorangehende Verbindung.

4. Aminoderivat des 4.6.4'.6'-Tetramethyl-indigos $C_{20}H_{18}O_2N_2$.

7'.7'-Bis-phthalimido-4.6.4'.6'-tetramethyl-indigo $C_{36}H_{24}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man nitriert ω-Chlor-5-phthalimido-2.4-dimethyl-acetophenon (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 373) mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung und reduziert das erhaltene Nitroderivat (goldgelbe Nadeln; F: 200°) mit Zink und Essigsäure (BODINUS, *Ch. Z.* **40**, 326). — Blaugrün. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und Xylol mit blauer, in Anilin mit grünblauer Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgrün.

f) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2N_2$.

6-Amino-2-methyl-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzimidazolin, $N^1.N^2$-α-Phenäthyliden-1.2.4-triamino-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.4-Triamino-anthrachinon mit Acetophenon und etwas Zinkchlorid auf 180° (BAYER & Co., D. R. P. 264290; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 646). — Metallglänzende Nadeln. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure, die Wolle rot färbt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

g) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2N_2$.

6 (bezw. 5)-Amino-2-phenyl-4.5 (bezw. 6.7)-phthalyl-benzimidazol, 4'-Amino-2-phenyl-[anthrachinono-1'.2' (bezw. 2'.1'):4.5-imidazol] $C_{21}H_{13}O_2N_3$, Formel I bezw. II.

B. Aus 1.2.4-Triamino-anthrachinon beim Erwärmen mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 238982; *C.* **1911** II, 1288; *Frdl.* **10**, 759) oder beim Benzoylieren in warmem Nitrobenzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf 150° (BAYER & Co., D. R. P. 238981; *C.* **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 757). — Metallglänzende Nadeln (aus Anilin). Löslich in Pyridin mit blaustichig roter, in rauchender Schwefelsäure (60% SO_3) mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, die auf Zusatz von Formaldehyd in Grün umschlägt. — Färbt Baumwolle aus rotbrauner Küpe grünstichig blaugrau. — Benzoylderivat: BAYER & Co., D. R. P. 238981.

h) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2N_2$.

1. Aminoderivat des 6.7-Phthalyl-[naphtho-1'.2':2.3-chinoxalins] $C_{24}H_{12}O_2N_2$.

5 (oder 8)-Amino-6.7-phthalyl-[naphtho-1'.2':2.3-chinoxalin], 1'' (oder 4'')-Amino-{[naphtho-1'.2':2.3]-[anthrachinono-2''.3'':5.6]-pyrazin} $C_{24}H_{13}O_2N_3$, Formel I oder II (S. 703). *B.* Beim Kochen von 1.2.3-Triamino-anthrachinon mit Naphthochinon-(1.2) in

Eisessig (SCHOLL, EBERLE, TRITSCH, *M.* 32, 1047). — Dunkelbraun, amorph. F: 266—267°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin mit rotbrauner Farbe, schwer bis unlöslich in tiefersiedenden Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelbraun.

2. Aminoderivat des $N^1.N^2$-Diphenylmethylen-1.2-diamino-anthrachinons $C_{27}H_{18}O_2N_2$.

6 - Amino - 2.2 - diphenyl - 4.5 - phthalyl - benzimidazolin, $N^1.N^2$ - Diphenylmethylen - 1.2.4 - triamino - anthrachinon $C_{27}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.2.4-Triamino-anthrachinon mit Benzophenon in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 264290; *C.* 1913 II, 1350; *Frdl.* 11, 646). — Metallglänzende Krystalle (aus Nitrobenzol). Löslich in Pyridin mit roter Farbe. — Gibt beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure, die Wolle blauviolett färbt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird rasch gelbbraun.

i) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2N_2$.

Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{28}H_{18}O_2N_2$.

1. ***Aminoderivat des 5.5'-Diphenyl-indigos*** $C_{28}H_{18}O_2N_2$.

5.5' - Bis - [4 - amino - phenyl] - indigo $C_{28}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der Benzidinoessigsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 65) beim Erhitzen mit Natriumamid auf 190° und Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser und Luft (REISSERT, *B.* 47, 680). — Indigoähnliche Krystalle (aus Nitrobenzol). Schwerer löslich als Indigo. — Färbt aus der Küpe rotstichig blau.

2. ***Aminoderivat des $N^1.N^2$-[9.10-Dihydro-anthryliden-(9)]-1.2-diamino-anthrachinons*** $C_{28}H_{18}O_2N_2$.

$N^1.N^2$-[9.10-Dihydro-anthryliden-(9)]-1.2.4-triamino-anthrachinon $C_{28}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.2.4-Triamino-anthrachinon mit Anthron in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 264290; *C.* 1913 II, 1350; *Frdl.* 11, 646). — Metallglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in Pyridin mit roter Farbe. — Gibt beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure, die Wolle rotviolett färbt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

k) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_2N_2$.

5-Amino-2.3-diphenyl-6.7-phthalyl-chinoxalin, 1'-Amino-5.6-diphenyl-[anthrachinono-2'.3':2.3-pyrazin] $C_{28}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.2.3-Triamino-anthrachinon mit Benzil in Eisessig (SCHOLL, EBERLE, TRITSCH, *M.* 32, 1046). — Rote bis braunrote Nadeln (aus Methanol). F: 241°. Sublimiert unzersetzt. Sehr schwer löslich in Äther mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, schwer in anderen tiefsiedenden Lösungsmitteln mit gelbroter bis roter Farbe, ziemlich leicht in Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. Unlöslich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung.

l) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_2N_2$.

5-Amino-6.7-phthalyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin], 1'-Amino-{[anthrachinono-2'.3':2.3]-[phenanthreno-9''.10'':5.6]-pyrazin} $C_{28}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.3-Triamino-anthrachinon und Phenanthrenchinon in heißem Eisessig (SCHOLL, EBERLE, TRITSCH, *M.* **32**, 1049). — Rotbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 361°. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin mit braunroter Farbe, fast unlöslich in tiefersiedenden Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelbraunrot. — Unlöslich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung.

3. Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

1. Aminoderivate des 2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidins (Barbitursäure) $C_4H_4O_3N_2$.

5-Amino-barbitursäure, N.N'-Aminomalonyl-harnstoff, Uramil $C_4H_5O_3N_3$ = $H_2N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 492)*. *B.* Beim Kochen von Dialursäure mit Ammoniumchlorid in Wasser (BILTZ, DAMM, *B.* **46**, 3668). Entsteht bei Einw. von heißer rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf Uramil-carbonsäure-(7)-äthylester (S. 706) oder auf 5-Methoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester (S. 431) (B., *A.* **404**, 204, 208). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei etwa 310—320° unter Schwärzung (B., D.). — Liefert beim Kochen mit Benzoylchlorid die Verbindung nebenstehender Konstitution (Syst. No. 4673) (BILTZ, *A.* **404**, 181). — Gibt mit ammoniakalischen Lösungen von Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Gemischen der beiden (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (JOHNSON, JOHNS, *Am. Soc.* **36**, 973). — Hydrojodid. Krystalle (B., *A.* **404**, 204).

$C_6H_5\cdot CO\cdot N—CO$; OC C—N; $C_6H_5\cdot CO\cdot N—C—O$ >C·C_6H_5

5-Amino-barbitursäure-imid-(2), N.N'-Aminomalonyl-guanidin bezw. 2.5-Diamino-4.6-dioxy-pyrimidin $C_4H_6O_2N_4$ = $H_2N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>C:NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\cdot N}{C(OH):N}>C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Divicin** *(S. 493)*. *B.* Das Sulfat entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine schwefelsaure Lösung des Ammoniumsalzes des N.N'-Isonitrosomalonyl-guanidins (S. 433) (TRAUBE, *B.* **26**, 2557; KLEINER, *J. biol. Chem.* **11**, 454; JOHNSON, JOHNS, *Am. Soc.* **36**, 550). — Das Sulfat liefert bei der Oxydation mit Kaliumchlorat in verd. Salzsäure Guanidin (LEVENE, SENIOR, *J. biol. Chem.* **25**, 615). — Toxische Wirkung: KLEINER. — Gibt mit Phosphorwolframsäure in ammoniakalischer Lösung sowie mit Phosphormolybdänsäure und mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Gemischen (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) in neutralen, sauren und ammoniakalischen Lösungen blaue Färbungen (JOHNSON, JOHNS, *Am. Soc.* **36**, 973; LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 371). — Über den Wassergehalt des Sulfats vgl. E. FISCHER, *B.* **47**, 2613; LEVENE, S.

5-Amino-barbitursäure-imid-(4) $C_4H_6O_2N_4$ = $H_2N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)\cdot NH}{CO——NH}>CO$ ist desmotrop mit 5.6-Diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, S. 696.

5-Amino-barbitursäure-diimid-(2.4) $C_4H_7ON_5$ = $H_2N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)\cdot NH}{CO——NH}>C:NH$ ist desmotrop mit 5.6-Diamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin, S. 696.

1-Methyl-5-amino-barbitursäure, 1-Methyl-uramil $C_5H_7O_3N_3$ = $H_2N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO——NH}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 493)*. *B.* Aus 1-Methyl-dialursäure (S. 511) beim Eindampfen mit Ammoniak in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (BILTZ, DAMM, *B.* **46**, 3669). — F: ca. 272° (Zers.) (B., D.). In siedendem Wasser lösen sich ca. 1,3%; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (B., D.). — Liefert beim Behandeln mit Chlorameisensäure-äthylester 1-Methyl-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester

(S. 707) (B., *A.* **404**, 211). Bei kurzem Kochen mit Benzoylchlorid entsteht die Verbindung der Formel I, bei längerem Kochen die der Formel II (Syst. No. 4673) (B., *A.* **404**, 183).

```
     CH3·N—CO                         CH3·N—CO
I.      |   |                II.         |   |
       OC   C—N                         OC   C—N
        |   ||  \\                       |   ||  \\
       HN—C—O—/C·C6H5           C6H5·CO·N—C—O—/C·C6H5
```

— $K_2C_5H_5O_3N_3$. Prismen (B., *A.* **404**, 193).

5-Methylamino-barbitursäure, 7-Methyl-uramil $C_5H_7O_3N_3$ = $CH_3\cdot NH\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 493)*. *B.* Aus Dialursäure beim Kochen mit Methylamin in essigsaurer Lösung (BILTZ, DAMM, *B.* **46**, 3670). Aus 5-Methylamino-pseudoharnsäure (S. 433) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure oder mit Natriumamalgam (B., HEYN, *A.* **413**, 44, 53). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich von 250° an unter Violettfärbung (B., D.). Siedendes Wasser löst ca. 0,3% (B., D.; B., H.).

1.3-Dimethyl-5-amino-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-uramil $C_6H_9O_3N_3$ = $H_2N\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 494)*. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-dialursäure beim Kochen mit Ammoniak in verd. Essigsäure (BILTZ, DAMM, *B.* **46**, 3670). Aus 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester (S. 707) oder aus 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester (S. 439) beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (B., STRUFE, *A.* **404**, 150). Aus N.N'.N''.N'''-Tetramethyl-alloxantin (Syst. No. 4172) durch Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung (B., D., *B.* **46**, 3671). Beim Behandeln von 5-Amino-1.3.1'.3'-tetramethyl-hydurilsäure $OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}{>}C(NH_2)\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ (Syst. No. 4179) mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid (B., HEYN, HAMBURGER, *B.* **49**, 671). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Rötet sich von 220° an und schmilzt bei ca. 300° unter Zersetzung (B., D.; B., STR., *A.* **404**, 150). — Liefert bei Einw. von Chlorwasser 1.3-Dimethyl-5.5-dichlor-barbitursäure (S. 412) (B., STR., *A.* **404**, 166). Beim Einleiten von Chlor in die methylalkoholische Lösung erhält man Dimethylalloxan (S. 437) (B., STR., *A.* **404**, 165). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht 1.3-Dimethyl-7-acetyl-uramil; kocht man mehrere Stunden mit Acetanhydrid und Pyridin, so erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel (R = CH_3) (Syst. No. 4673) (B., STR., *A.* **404**, 174, 175). Beim Kochen mit Benzoylchlorid bildet sich die Verbindung der nebenstehenden Formel (R = C_6H_5) (Syst. No. 4673) (B., STR., *A.* **404**, 177). — $KC_6H_8O_3N_3$. Tafeln (B., *A.* **404**, 193). — Hydrochlorid. Prismen. Zersetzt sich bei ca. 150° (B., STR., *A.* **404**, 166).

```
CH3·N—CO
    |   |
   OC   C—N
    |   ||  \\
CH3·N—C—O—/C·R
```

1-Methyl-5-methylamino-barbitursäure, 1.7-Dimethyl-uramil $C_6H_9O_3N_3$ = $CH_3\cdot NH\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}NH}{CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-dialursäure (S. 511) beim Erwärmen mit Methylamin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (BILTZ, DAMM, *B.* **46**, 3671). Aus symm.-Dimethyl-alloxantin (Syst. No. 4172) bei Einw. einer mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung aus gleichen Teilen Methylamin und Eisessig in wäßr. Lösung bei 80° und Einengen der angesäuerten Reaktions-Lösung (B., D.). — Krystalle (aus Wasser). Wird bei etwa 225° violett und schmilzt bei 276° (korr.; Zers.). Löst sich in Wasser mit violetter, in Eisessig mit roter Farbe; schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Wird beim Aufbewahren an der Luft rot. Liefert beim Erwärmen mit Kaliumcyanat in Wasser auf dem Wasserbad 1.7-Dimethyl-pseudoharnsäure (S. 708).

5-Dimethylamino-barbitursäure, 7.7-Dimethyl-uramil $C_6H_9O_3N_3$ = $(CH_3)_2N\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Dimethylamino-pseudoharnsäure (S. 433) beim Kochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 52). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 283—285° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser.

1.3-Dimethyl-5-methylamino-barbitursäure, 1.3.7-Trimethyl-uramil $C_7H_{11}O_3N_3$ = $CH_3\cdot NH\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}{>}CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 494)*. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-dialursäure (S. 512) beim Erwärmen mit Methylamin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (BILTZ, DAMM, *B.* **46**, 3673). — Rötet sich bei ca. 180° und zersetzt sich bei ca. 220°.

5-Äthylamino-barbitursäure, 7-Äthyl-uramil $C_6H_9O_3N_3$ = $C_2H_5\cdot NH\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 494)*. *B.* Aus 5-Äthylamino-pseudoharnsäure (S. 433) durch Reduktion mit Zinnchlorür und siedender Salzsäure oder mit Natriumamalgam (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 47, 49, 53). — Prismen. F: 297° (korr.; Zers.). Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

5 - Anilino - barbitursäure, 7 - Phenyl - uramil $C_{10}H_9O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Anilinomalonsäure-monoureid (Ergw. Bd. XII/XIII, S. 272) beim Behandeln mit siedendem Eisessig (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **35**, 1005). — Krystallpulver. Schmilzt nicht unterhalb 300°. Wird beim Erhitzen elektrisch (J., SH.). Unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln (J., SH.). — Farbreaktionen mit Phosphormolybdänsäure, mit Phosphorwolframsäure und mit Gemischen beider Säuren (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239): JOHNSON, JOHNS, *Am. Soc.* **36**, 974.

5-[1.3-Dioxo-hydrindyliden-(2)-amino]-barbitursäure, 7-[1.3-Dioxo-hydrindyliden-(2)]-uramil $C_{13}H_7O_5N_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Uramil beim Behandeln mit Triketohydrindenhydrat in verd. Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* **99**, 1491). — $KC_{13}H_6O_5N_3$. Braune Nadeln. Löslich in Wasser mit tiefvioletter Farbe.

1.3 - Dimethyl - 5 - acetamino - barbitursäure, 1.3 - Dimethyl - 7 - acetyl - uramil $C_8H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-uramil beim Kochen mit Acetanhydrid (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 174). Aus der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4673) beim Behandeln mit heißer verdünnter Salzsäure (B., STR., *A.* **404**, 176). — Blättchen (aus Alkohol). F: 208° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Aceton, löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform, fast unlöslich in Äther. — Beim Einleiten von Chlor in die alkoh. Lösung erhält man 1.3-Dimethyl-7-acetyl-5-äthoxy-uramil (S. 439).

$CH_3\cdot N—CO$
$OC \quad C—N$
$CH_3\cdot N—C—O > C\cdot CH_3$

5-[Carbomethoxy-amino]-barbitursäure, Uramil-carbonsäure-(7)-methylester $C_6H_7O_5N_3 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Uramil beim Behandeln mit Chlorameisensäuremethylester in verd. Natronlauge (BILTZ, *A.* **404**, 205). — Prismen (aus Wasser). F: 237—238° (korr.; Zers.). In siedendem Wasser lösen sich ca. 7%; löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther. — Liefert beim Behandeln mit Chlor in Methanol 5-Methoxy-uramil-carbonsäure-(7)-methylester (S. 431).

5 - [Carbäthoxy - amino] - barbitursäure, Uramil - carbonsäure - (7) - äthylester $C_7H_9O_5N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Uramil beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in verd. Natronlauge (BILTZ, *A.* **404**, 202). — Prismen. F: 228° (korr.). In siedendem Wasser lösen sich ca. 2,5%; löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Eisessig, Aceton, Acetanhydrid und Benzol, fast unlöslich in Chloroform und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad Uramil. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid auf dem Wasserbad erhält man 6-Methoxy-2.4-dioxo-5-carbäthoxyimino-hexahydropyrimidin (S. 510). — $NH_4C_7H_8O_5N_3$. Prismen (aus Wasser). — $AgC_7H_8O_5N_3$. Niederschlag. — Methylaminsalz $CH_5N + C_7H_9O_5N_3$. Krystalle.

5 - Ureido - barbitursäure, Pseudoharnsäure $C_5H_6O_4N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 496)*. *B.* Aus Harnsäureglykoldimethyläther (Syst. No. 4172) beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 19). Aus 5-Chlor-pseudoharnsäure (S. 432) durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig, mit Kaliumjodid in Wasser oder mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (B., H., *A.* **413**, 26). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 260° (B., H., *A.* **413**, 19). — Liefert beim Behandeln mit Chlor in Methanol 5-Methoxy-pseudoharnsäure (S. 431) (B., H., *A.* **404**, 28).

5 - [ω - Methyl - ureido] - barbitursäure, 9 - Methyl-pseudoharnsäure $C_6H_8O_4N_4 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 9-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure (S. 432) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 94). Aus 9-Methyl-5-äthoxy-pseudoharnsäure (S. 432) beim Erwärmen mit Jodwasserstoff in Eisessig auf 40—50° (B., H.). — Nadeln oder Prismen mit 1 H_2O. Das Krystallwasser läßt sich durch Erhitzen nicht entfernen; bei 150° beginnt die Zersetzung der Substanz. F: 260—261° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Liefert beim Eindampfen mit verd. Salzsäure 9-Methyl-harnsäure.

5-Ureido-barbitursäure-imid-(2), Pseudoharnsäure-imid-(2) $C_5H_7O_3N_5 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot HC<{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}>C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen *(S. 497)*. Bei 100° lösen sich in 1 l Wasser 1,5 g (LEVENE, SENIOR, *J. biol. Chem.* **25**, 618).

5-Ureido-barbitursäure-imid-(4), Pseudoharnsäure-imid-(4) $C_5H_7O_3N_5 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot HC<{C(:NH)\cdot NH \atop CO\text{———}NH}>CO$ ist desmotrop mit 6-Amino-5-ureido-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, S. 697.

1-Methyl-5-[carbomethoxy-amino]-barbitursäure, 1-Methyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylester $C_7H_9O_5N_3 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot HC<{CO\text{——}NH \atop CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-uramil beim Behandeln mit Chlorameisensäuremethylester in verd. Natronlauge (BILTZ, *A.* **404**, 213). — Blättchen (aus Wasser). F: 232° (korr.; geringe Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther. — $NH_4C_7H_8O_5N_3$. Blättchen (aus Wasser). F: 255° (korr.; Zers.).

1-Methyl-5-[carbäthoxy-amino]-barbitursäure, 1-Methyl-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester $C_8H_{11}O_5N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot HC<{CO\text{——}NH \atop CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-uramil beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in verd. Natronlauge (BILTZ, *A.* **404**, 211). — Blättchen (aus Wasser). F: 205° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, löslich in Essigester, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther. — $NH_4C_8H_{10}O_5N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 256° (korr.; Zers.). — $AgC_8H_{10}O_5N_3$. Pulver. Wird beim Erwärmen dunkel. — Methylaminsalz $CH_5N + C_8H_{11}O_5N_3$. Blättchen. F: 240° (korr.; Zers.).

1-Methyl-5-ureido-barbitursäure, 1-Methyl-pseudoharnsäure $C_6H_8O_4N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot HC<{CO\text{——}NH \atop CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 497)*. Liefert beim Behandeln mit Chlor in Eisessig 1-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure (S. 436) (BILTZ, STRUFE, *A.* **413**, 133). Beim Kochen mit Benzoylchlorid entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4673) (B., *A.* **404**, 184).

```
CH3·N—CO
 OC   C—N
  |   ||  >C·C6H5
 HN—C—O
```

1.3-Dimethyl-5-[carbomethoxy-amino]-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylester $C_8H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot HC<{CO\cdot N(CH_3) \atop CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-uramil beim Behandeln mit Chlorameisensäuremethylester in verd. Natronlauge (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 153). Aus 1.3-Dimethyl-5-methoxy-uramil-carbonsäure-(7)-methylester (S. 438) bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und Phosphoniumjodid bei 80° (B., STR., *A.* **404**, 152). — Blättchen (aus Wasser). F: 178° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in Essigester und Chloroform, fast unlöslich in Äther. — Liefert beim Behandeln mit Chlor in Wasser eine Verbindung $C_{16}H_{20}O_{10}N_6$ (s. u.) (B., STR., *A.* **404**, 167); dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid oder mit Jod und Chloroform im Rohr auf 100° (B., STR., *A.* **404**, 168); beim Einleiten von Chlor in eine methylalkoholische Lösung erhält man 1.3-Dimethyl-5-methoxy-uramil-carbonsäure-(7)-methylester (S. 438) (B., STR., *A.* **404**, 154). — $NH_4C_8H_{10}O_5N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 211° (korr.; Zers.) (B., STR., *A.* **404**, 153). — $AgC_8H_{10}O_5N_3$. Nadeln (B., STR., *A.* **404**, 154). — Methylaminsalz $CH_5N + C_8H_{11}O_5N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 206° (korr.) (B., STR., *A.* **404**, 153, 169).

Verbindung $C_{16}H_{20}O_{10}N_6$ [„Bis-1.3-dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylester"]. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylester beim Behandeln mit Chlor in Wasser (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 167). Aus dem Silbersalz des 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylesters beim Erhitzen mit Methyljodid oder mit Jod und Chloroform im Rohr auf 100° (B., STR.). — Prismen (aus Alkohol). F: 230° (korr.). Sehr leicht löslich in Essigester, Aceton und Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad 1.3-Dimethyl-uramil. Bei Einw. von Methylamin in Alkohol entsteht das Methylaminsalz des 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylesters.

1.3-Dimethyl-5-[carbäthoxy-amino]-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester $C_9H_{13}O_5N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot HC<{CO\cdot N(CH_3) \atop CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-uramil beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in verd. Natronlauge (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 150). Aus 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-uramil-carbon-

säure-(7)-äthylester (S. 439) beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und Phosphoniumjodid auf 80° (B., STR., *A.* **404**, 148). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, löslich in Essigester und Chloroform, sehr schwer in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad 1.3-Dimethyl-uramil (B., STR., *A.* **404**, 150). Bei Einw. von Chlor in Methanol entsteht 1.3-Dimethyl-5-methoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester (S. 438) (B., STR., *A.* **404**, 151). Liefert beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung eine Verbindung $C_{18}H_{24}O_{10}N_6$ (s. u.) (B., STR., *A.* **404**, 168). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht 1.3-Dimethyl-7-acetyl-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester (s. u.) (B., STR., *A.* **404**, 151). — $NH_4C_9H_{12}O_5N_3$. Blättchen (aus Wasser). Färbt sich von 220° an rot, zersetzt sich bei 290° (korr.) (B., STR., *A.* **404**, 149). — $KC_9H_{12}O_5N_3$. Nadeln (B., STR., *A.* **404**, 149). — $AgC_9H_{12}O_5N_3$. Prismen (B., STR., *A.* **404**, 150). — Methylaminsalz $CH_5N+C_9H_{13}O_5N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (korr.) (B., STR., *A.* **404**, 149).

Verbindung $C_{18}H_{24}O_{10}N_6$ [„Bis-1.3-dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester"]. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester durch Behandeln mit Chlor in Wasser (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 168). — Blättchen (aus Eisessig) oder Tafeln (aus Methanol). F: 175° (korr.).

1.3-Dimethyl-5-ureido-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure $C_7H_{10}O_4N_4$ $= H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 497)*. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther oder -diäthyläther (Syst. No. 4172) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und wenig Phosphoniumjodid auf 60° (BILTZ, STRUFE, *A.* **413**, 167). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid auf 130° 1.3-Dimethyl-harnsäure; dieselbe Verbindung entsteht beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure; siedende alkoholische Salzsäure bewirkt keine Veränderung (B., STR., *A.* **404**, 156). Einw. von siedendem Barytwasser: B., STR., *A.* **404**, 157. 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure liefert beim Behandeln mit Chlor in Eisessig 1.3-Dimethyl-5-chlor-pseudoharnsäure (S. 440) (B., STR., *A.* **413**, 173). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht 1.3-Dimethyl-5-[α-acetyl-ureido]-4-acetoxy-uracil(?) (S. 712) (B., STR., *A.* **404**, 179). Bei Einw. von siedendem Benzoylchlorid erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4673) (B., STR., *A.* **404**, 144).

```
CH3·N—CO
   OC   C—N
   |    ||   >C·C6H5
CH3·N—C—O
```

1-Methyl-5-[α-methyl-ureido]-barbitursäure, 1.7-Dimethyl-pseudoharnsäure $C_7H_{10}O_4N_4 = H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}NH}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.7-Dimethyl-uramil beim Erhitzen mit Kaliumcyanat in Wasser auf dem Wasserbad (BILTZ, DAMM, *B.* **46**, 3672; *A.* **413**, 141). — Krystalle (aus Wasser). F: 236° (korr.; Zers.) (B., D., *B.* **46**, 3672; *A.* **413**, 142). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (B., D., *B.* **46**, 3672); löslich in konz. Schwefelsäure (B., D., *A.* **413**, 142). — Liefert beim Behandeln mit Chlor in Chloroform 1.7-Dimethyl-5-chlor-pseudoharnsäure (S. 436) (B., D., *A.* **413**, 151). Bei Einw. von Chlor in Methanol unter Kühlung entsteht 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol-methyläther-(5) (Syst. No. 4172) (B., D., *A.* **413**, 154). Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man 1.7-Dimethyl-harnsäure (B., D., *B.* **46**, 3672; *A.* **413**, 142).

1.3-Dimethyl-5-[α-methyl-ureido]-barbitursäure, 1.3.7-Trimethyl-pseudoharnsäure $C_8H_{12}O_4N_4 = H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 498)*. *B.* Aus 1.3.7-Trimethyl-5-methoxy-pseudoharnsäure (S. 438) durch Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser (BILTZ, HEYN, *A.* **413**, 184). — F: 195—199° (Zers.).

1.3-Dimethyl-5-[acetyl-carbomethoxy-amino]-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-7-acetyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylester $C_{10}H_{13}O_6N_3 =$ $(CH_3\cdot O_2C)(CH_3\cdot CO)N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-methylester beim Kochen mit Acetanhydrid (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 154). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134° (korr.). — Liefert bei Einw. von Chlor in Methanol 1.3-Dimethyl-5-methoxy-uramil-carbonsäure-(7)-methylester (S. 438). — $NH_4C_{10}H_{12}O_6N_3$. Prismen. F: 217° (korr.; Zers.). — Methylaminsalz $CH_5N+C_{10}H_{13}O_6N_3$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 205° (korr.).

1.3-Dimethyl-5-[acetyl-carbäthoxy-amino]-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-7-acetyl-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester $C_{11}H_{15}O_6N_3 =$ $(C_2H_5\cdot O_2C)(CH_3\cdot CO)N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester beim Kochen mit Acetanhydrid (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 151). — Prismen (aus Alkohol). F: 76°. — $NH_4C_{11}H_{14}O_6N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 212° (korr.; Zers.).

Alloxan - barbiturylimid - (5), Barbiturylimino - barbitursäure, Purpursäure $C_8H_5O_6N_5 = OC<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}>C{:}N\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO-NH\\CO-NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 499)*. Purpursäure ist in wäßr. Lösung vorübergehend haltbar; eine mit Salzsäure versetzte wäßrige Lösung von Murexid wird bei 0° erst nach mehreren Tagen farblos (Hantzsch, Robison, *B.* **43**, 92). Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser: H., R. — **Murexid** $NH_4C_8H_4O_6N_5$. Absorptionsspektrum in Wasser: Lifschitz, *B.* **47**, 1072. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: H., R.

1 - Methyl - 5 - sulfamino - barbitursäure, 1 - Methyl - uramil - sulfonsäure - (7), 1-Methyl-thionursäure $C_5H_7O_6N_3S = HO_3S\cdot NH\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\ -\ NH\\CO\cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Diammoniumsalz entsteht beim Erwärmen von Methylalloxan mit Ammoniumsulfit auf dem Wasserbad (Biltz, *A.* **404**, 197). — $(NH_4)_2C_5H_5O_6N_3S$. Prismen (aus Wasser). Wird beim Erhitzen dunkler, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Rötet sich schwach beim Aufbewahren im Exsiccator.

1.3-Dimethyl-5-sulfamino-barbitursäure, 1.3-Dimethyl-thionursäure $C_6H_9O_6N_3S = HO_3S\cdot NH\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot N(CH_3)\\CO\cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 501)*. *B.* Zur Bildung nach Techow (*B.* **27**, 3086) vgl. Biltz, *A.* **404**, 196. — $(NH_4)_2C_6H_7O_6N_3S + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Gibt beim Erhitzen auf 105° das Krystallwasser ab.

5-Amino-2-thio-barbitursäure bezw. **5-Amino-4.6-dioxy-2-mercapto-pyrimidin** $C_4H_5O_2N_3S = H_2N\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CS$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{smallmatrix}C(OH)\cdot N\\C(OH){:}N\end{smallmatrix}>C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **2-Thio-uramil**. *B.* Beim Kochen von Thioharnstoff mit salzsaurem Aminomalonsäurediäthylester (Johnson, Nicolet, *Am. Soc.* **36**, 353) oder mit Phthalimidomalonsäurediäthylester (J., Shepard, *Am. Soc.* **35**, 1001) in Natriumäthylat-Lösung. — Krystalle (J., Sh.), gelbes Pulver (J., N.). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen (J., Sh.; J., N.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (J., N.). — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge Aminomalonsäure-monothioureid (J., Sh.). — Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphormolybdänsäure-Phosphorwolframsäure-Lösung (vgl. Folin, Denis, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (Lewis, Nicolet, *J. biol. Chem.* **16**, 371).

5-Amino-2-thio-barbitursäure-imid-(4) $C_4H_6ON_4S = H_2N\cdot HC<\begin{smallmatrix}C({:}NH)\cdot NH\\CO\text{———}NH\end{smallmatrix}>CS$ ist desmotrop mit 5.6-Diamino-4-oxo-2-thion-tetrahydropyrimidin, S. 697.

5 - Anilino - 2 - thio - barbitursäure, 7 - Phenyl - 2 thio - uramil $C_{10}H_9O_2N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Anilinomalonsäure-diäthylester beim Erwärmen mit Thioharnstoff in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (Johnson, Shepard, *Am. Soc.* **35**, 1004). — Orangefarbene Krystalle (aus verd. Natronlauge durch Fällen mit Eisessig). Beginnt bei 250—260° sich zu zersetzen (J., Sh.). — Gibt mit Phosphorwolframsäure in ammoniakalischer, mit Phosphormolybdänsäure in saurer und neutraler, mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Gemischen (vgl. Folin, Denis, *J. biol. Chem.* **12**, 239) in saurer, ammoniakalischer und neutraler Lösung blaue Färbungen (J., Johns, *Am. Soc.* **36**, 974).

1 - Allyl - 5 - anilino - 2 - thio - barbitursäure, 1 - Allyl - 7 - phenyl - 2 - thio - uramil $C_{13}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\text{—————}NH\\CO\cdot N(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\end{smallmatrix}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Kondensation von N-Allyl-thioharnstoff mit Anilinomalonsäure-diäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat (Johnson, Shepard, *Am. Soc.* **35**, 1005). — Pulver. F: 185—187° (geringe Zers.). Unlöslich in Wasser; löslich in verd. Alkalilaugen.

5 - Ureido - 2 - thio - barbitursäure, 2 - Thio - pseudoharnsäure $C_5H_6O_3N_4S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 2-Thio-uramil mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (Johnson, Nicolet, *Am. Soc.* **36**, 354). — Farbloses Krystallpulver mit $^1/_2$ H_2O. Wird beim Erhitzen unter Verlust des Krystallwassers rot; entfärbt sich von etwa 270° an und zersetzt sich bei ca. 300° (J., N.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol; leicht in Alkalilaugen mit grüner Farbe; beim Zufügen von Eisessig wird die Lösung rot (J., N.). — Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphormolybdänsäure-Phosphorwolframsäure-Lösung (vgl. Folin, Denis, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (Lewis, N., *J. biol. Chem.* **25**, 369).

1.3-Diphenyl-2-thio-alloxan-[1.3-diphenyl-2-thio-barbituryl-(5)-imid]-(5), 1.3.1'.3'-Tetraphenyl-2.2'-dithio-purpursäure $C_{32}H_{21}O_4N_5S_2$ = $SC<\substack{N(C_6H_5)\cdot CO \\ N(C_6H_5)\cdot CO}>C:N\cdot HC<\substack{CO\cdot N(C_6H_5) \\ CO\cdot N(C_6H_5)}>CS$ bezw. desmotrope Form. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Äthylnitrit in Methanol oder Alkohol auf 1.3-Diphenyl-2-thio-barbitursäure (S. 414) (LIFSCHITZ, *B.* **47**, 1075; vgl. WHITELEY, MOUNTAIN, *Pr. chem. Soc.* **25** [1909], 122; *Chem. N.* **99**, 235). — Dunkelpurpurfarbenes Krystallpulver (aus Methanol oder Aceton). Zersetzt sich oberhalb 210° (L.). Leicht löslich mit purpurroter Farbe in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser; die alkoh. Lösung enthält nach Zusatz von Wasser ein violettes Hydrat $C_{32}H_{21}O_4N_5S_2 + 2H_2O$ (L.). Absorptionsspektrum des Hydrats in Methanol: L. — Die Salze sind wasserfrei purpurrot, wasserhaltig violett (L.). — Pyridinsalz $C_5H_5N + C_{32}H_{21}O_4N_5S_2$. Purpurrot. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit purpurroter Farbe (L.).

3-Methyl-5-amino-4-thio-barbitursäure bezw. **3-Methyl-5-amino-4-mercapto-uracil** $C_5H_7O_2N_3S = H_2N\cdot HC<\substack{CS\cdot N(CH_3) \\ CO\text{——}NH}>CO$ bezw. $H_2N\cdot C<\substack{C(SH)\cdot N(CH_3) \\ CO\text{———}NH}>CO$ bezw. weitere desmotrope Formen, **3-Methyl-4-thio-uramil**. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-harnsäure mit Ammoniumsulfid-Lösung im Rohr auf 140—150° (BILMANN, BJERRUM, *B.* **49**, 2520). — Krystalle (aus Wasser). Krystallographisches: BÖGGILD.

2. Aminoderivate der 5-Äthyl-barbitursäure $C_6H_8O_3N_2$.

5-[β-Amino-äthyl]-2-thio-barbitursäure $C_6H_9O_2N_3S$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC<\substack{CO\cdot NH \\ CO\cdot NH}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* s. u. im Artikel 5-[β-Phthalimido-äthyl]-2-thio-barbitursäure. — Prismen (aus Wasser). Sintert bei 270° und zersetzt sich bei 298—300° (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **35**, 1003).

5-[β-Phthalimido-äthyl]-2-thio-barbitursäure $C_{14}H_{11}O_4N_3S$ = $C_6H_4<\substack{CO \\ CO}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC<\substack{CO\cdot NH \\ CO\cdot NH}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben 5-[β-Amino-äthyl]-2-thio-barbitursäure beim Erwärmen von γ-Phthalimido-äthylmalonsäure-diäthylester mit Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **35**, 1002). — Prismen (aus Wasser). Sintert bei 230° und schmilzt bei 265—270° zu einem braunen Öl. Schwer löslich in Wasser. — Zerfällt in warmen Alkalilaugen und Säuren in Phthalsäure und 5-[β-Amino-äthyl]-2-thio-barbitursäure.

b) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3N_2$.

5-Anilino-5-benzyl-2-thio-barbitursäure $C_{17}H_{15}O_2N_3S$ = $\substack{C_6H_5\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot NH}>C<\substack{CO\cdot NH \\ CO\cdot NH}>CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-Anilino-benzylmalonsäure-diäthylester und Thioharnstoff beim Erhitzen in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **36**, 1741). — Prismen (aus Alkohol). F: 219—220° (Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in heißem Benzol und kaltem Äther, sehr schwer in heißem Wasser.

c) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3N_2$.

7-Acetamino-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinazolon-(4) $C_{19}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 7-Acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) mit Phthalsäureanhydrid auf ca. 220° (BOGERT, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **34**, 198). — Hellgelbe Platten (aus Eisessig), die bis 356° (unkorr.) nicht schmelzen. Löslich in heißem Nitrobenzol und heißem Amylalkohol, unlöslich in Äther.

CH₃·CO·NH· [Benzolring] —CO—NH, —N=C·CH<CO/CO>C₆H₄

4. Aminoderivate der Tetraoxo-Verbindungen.

5-Amino-2.3-dioxo-6.7-phthalyl-tetrahydrochinoxalin, 1′-Amino-5.6-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-[anthrachinono-2′.3′:2.3-pyrazin] bezw. **5-Amino-2.3-dioxy-6.7-phthalyl-chinoxalin, 1′-Amino-5.6-dioxy-[anthrachinono-2′.3′:2.3-pyrazin]** $C_{16}H_9O_4N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3-Triamino-anthrachinon mit wasserfreier Oxalsäure auf 155—160° (SCHOLL, EBERLE, TRITSCH, *M.* **32**, 1045). — Dunkelbraune Nadeln (durch Sublimation). Ist bei 400° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in siedendem Nitrobenzol und Chinolin mit brauner bis rotbrauner Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und wird durch Wasser in roten Flocken gefällt. Sehr schwer löslich in siedender verdünnter Natronlauge mit roter Farbe. Unlöslich in warmer alkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung.

x-Amino-[2.3-dioxo-5.6-phthalyl-tetrahydrochinoxalin], x-Amino-5.6-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-[anthrachinono-1′.2′:2.3-pyrazin] bezw. **x-Amino-[2.3-dioxy-5.6-phthalyl-chinoxalin], x-Amino-5.6-dioxy-[anthrachinono-1′.2′:2.3-pyrazin]** $C_{16}H_9O_4N_3 = H_2N\cdot C_6H_3{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{<}{}^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}$ oder $C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H(NH_2){<}{}^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von x-Nitro-[2.3-dioxo-5.6-phthalyl-tetrahydrochinoxalin] (S. 450) mit farbloser Ammoniumsulfid-Lösung (SCHOLL, EDLBACHER, *B.* **44**, 1731). — Violette Nadeln (aus Nitrobenzol). F: ca. 365°. Ziemlich leicht löslich in Pyridin, Chinolin und Nitrobenzol mit roter bis violetter Farbe. Die Lösung in heißem Xylol ist grün. Schwer löslich in Natronlauge, leichter in Ammoniak mit violetter Farbe. Wird aus der gelben Lösung in konz. Schwefelsäure auf Wasserzusatz in violetten Flocken gefällt.

4′.4″-Diamino-1.4-dihydro-[dianthrachinono-2′.1′:2.3; 1″.2″:5.6-pyrazin], 3.6-Diamino-1.2;7.8-diphthalyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{28}H_{16}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Bis-[2.4-dinitro-anthrachinonyl-(1)]-amin mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Eisessig (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1149). — Grüne Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in heißem Nitrobenzol mit grüner Farbe, sehr schwer löslich in kaltem Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

G. Oxy-oxo-amine.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

3-Methyl-5-nitroso-6-amino-2-methylmercapto-pyrimidon-(4) $C_6H_8O_2N_4S = ON\cdot C{<}{}^{CO\cdot N(CH_3)}_{C(NH_2)—N}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Methyl-2-methylmercapto-6-oxo-4-imino-5-oximino-tetrahydropyrimidin, S. 515.

5.6-Diamino-2-methylmercapto-pyrimidon-(4) $C_5H_8ON_4S = H_2N\cdot C{<}{}^{CO—NH}_{C(NH_2)\cdot N}{>}C\cdot S\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2-Methylmercapto-6-oxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin, S. 512.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

5-Carbäthoxyamino-6-methoxy-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin, 5-Carbäthoxy-amino-4-methoxy-uracil $C_8H_{11}O_5N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C{<}{CO \text{———} NH \atop C(O\cdot CH_3)\cdot NH}{>}CO$ ist desmotrop mit 6-Methoxy-2.4-dioxo-5-carbäthoxyimino-hexahydropyrimidin, S. 510.

1.3-Dimethyl-5-[α-acetyl-ureido]-6-acetoxy-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin (?), 1.3-Dimethyl-5-[α-acetyl-ureido]-4-acetoxy-uracil (?) $C_{11}H_{14}O_6N_4 =$ $H_2N\cdot CO\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C{<}{CO \text{————} N(CH_3) \atop C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)}{>}CO$ (?). *B.* Beim Kochen von 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure mit Acetanhydrid (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 179). — Prismen (aus Acetanhydrid). F: 201° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, schwer in Wasser. — Liefert bei kurzem Kochen mit verd. Salzsäure + Eisessig 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure.

1-Methyl-5-amino-6-mercapto-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin (3-Methyl-4-thiouramil) $C_5H_7O_2N_3S = H_2N\cdot C{<}{CO \text{——} NH \atop C(SH)\cdot N(CH_3)}{>}CO$ ist desmotrop mit 3-Methyl-5-amino-4-thio-barbitursäure, S. 710.

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3N_2$.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_3N_2$.

1. ***Aminoderivate des 5-[2-Oxy-benzyl]-hydantoins*** $C_{10}H_{10}O_3N_2$.

5-[5-Amino-2-oxy-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_{11}O_3N_3 =$ $H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot HC{\cdot}NH \atop OC{\cdot}NH$ $>CO$. *B.* Beim Kochen von 5-[5-Nitro-salicylal]-hydantoin mit Zinn und konz. Salzsäure (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1861). — $C_{10}H_{11}O_3N_3 + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 242—243°.

3-Methyl-5-[5-amino-2-methoxy-benzyl]-hydantoin $C_{12}H_{15}O_3N_3 =$ $H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot HC \text{——} NH \atop OC\cdot N(CH_3)$ $>CO$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Methyl-5-[5-nitro-2-methoxy-benzal]-hydantoin mit Zinn und siedender konzentrierter Salzsäure (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1863). — $C_{12}H_{15}O_3N_3 + HCl$. Krystallpulver (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich oberhalb 175°.

2. ***Aminoderivate des 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoins*** $C_{10}H_{10}O_3N_2$.

5-[3-Amino-4-oxy-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_{11}O_3N_3 =$ $H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot HC{\cdot}NH \atop OC{\cdot}NH$ $>CO$. *B.* Bei der Reduktion von 5-[3-Nitro-anisal]-hydantoin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **34**, 1060; J., KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1883). — $C_{10}H_{11}O_3N_3 + HCl$. Prismen (aus 20%iger Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 285° (J., K.). — $C_{10}H_{11}O_3N_3 + HCl + H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 253—254° (Zers.) (J., B.).

5-[3-Amino-4-methoxy-benzyl]-hydantoin $C_{11}H_{13}O_3N_3 =$ $H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot HC{\cdot}NH \atop OC{\cdot}NH$ $>CO$. *B.* Beim Erwärmen von 5-[3-Nitro-4-methoxy-benzyl]-hydantoin mit Ferrosulfat und Ammoniak auf dem Wasserbad (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **34**, 1057). Bei der Reduktion von 5-[3-Amino-anisal]-hydantoin mit Zinn und siedender Salzsäure oder von 5-[3-Nitro-anisal]-hydantoin mit Natriumamalgam (J., B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175—177°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{11}H_{13}O_3N_3 + HCl$. Nadeln (aus salzsaurer Lösung). F: 271—272° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3N_2$.

5-[3-Amino-anisal]-hydantoin $C_{11}H_{11}O_3N_3$ = $H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:C\cdot NH\diagdown$ $OC\cdot NH\diagup$ CO. *B.* Beim Erwärmen von 5-[3-Nitro-anisal]-hydantoin mit Ferrosulfat und Ammoniak auf dem Wasserbad (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **34**, 1059). — Unlöslich in Wasser und 95%igem Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure 5-[3-Amino-4-methoxy-benzyl]-hydantoin. — $C_{11}H_{11}O_3N_3 + HCl$. Nadeln. F: 285—286° (Zers.).

3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

5-Amino-2.3-dioxy-6.7-phthalyl-chinoxalin, 1'-Amino-5.6-dioxy-[anthrachinono-2'.3':2.3-pyrazin] $C_{16}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5-Amino-2.3-dioxo-6.7-phthalyl-tetrahydrochinoxalin, S. 711.

x-Amino-[2.3-dioxy-5.6-phthalyl-chinoxalin], x-Amino-5.6-dioxy-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyrazin] $C_{16}H_9O_4N_3$, Formel I, ist desmotrop mit x-Amino-[2.3-dioxo-5.6-phthalyl-tetrahydrochinoxalin], S. 711.

I.

II.

x.x.x.x-Tetraamino-x.x-dioxy-flavanthren $C_{28}H_{16}O_4N_6$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von x.x-Dinitroso-x.x-dinitro-x.x-dioxy-flavanthren mit Ammoniumsulfid-Lösung (HOLDERMANN, SCHOLL, *B.* **43**, 344). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich selbst in hochsiedenden Lösungsmitteln. — Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine dunkelblaue Küpe.

H. Amino-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

α-Amino-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure, β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-alanin, Histidin $C_6H_9O_2N_3$ = $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot C$—N$\diagdown$CH bezw. ($N\alpha$; $HC\cdot NH\diagup$)

$HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\diagdown$CH. ($N\alpha$; HC—$N\diagup$)

a) ***Rechtsdrehende Form, d-Histidin*** $C_6H_9O_2N_3$. *B.* Aus dl-Histidin durch fraktionierte Krystallisation des d-weinsauren Salzes aus Wasser; das saure d-weinsaure Salz des d-Histidins krystallisiert zuerst aus (PYMAN, *Soc.* **99**, 1398; ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **77**, 449). Durch Einw. von gärender Hefe auf dl-Histidin (EHRLICH, *Bio. Z.* **63**, 388; vgl. a. A., W., *H.* **77**, 445). d-Histidin findet sich im Harn von Kaninchen, die mit dl-Histidin gefüttert wurden (A., W.). — Süß schmeckende Tafeln (aus Wasser) (A., W.). Färbt sich bei raschem Erhitzen bei 250° dunkel und zersetzt sich bei 287° (korr.) (A., W.), 287—288° (korr.) (P.). Fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in ca. 10 Tln.

heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser (P.; A., W.). $[\alpha]_D^{20}$: +39,3° (Wasser; p = 2,6) (P.); $[\alpha]_D^{20}$: +40,2° (Wasser; p = 2,2) (A., W.), +37,9° (Wasser; p = 2,2), —7,9° (verd. Salzsäure; p = 5,0) (E.). — $C_6H_9O_2N_3 + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (E.). — Salz der d-Weinsäure $C_6H_9O_2N_3 + C_4H_6O_6$. Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 234° (korr.) (P.), 235° (korr.) (A., W.). Leicht löslich in siedendem und verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton und Chloroform (A., W.); löslich in 25—30 Tln. kaltem Wasser (P.). $[\alpha]_D^{20}$: +13,3° (Wasser: p = 3,6) (P.); $[\alpha]_D^{20}$: +12° (Wasser; c = 3,2), +15,2° (Wasser; c = 2,2) (A., W.).

b) ***Linksdrehende Form, l-Histidin*** $C_6H_9O_2N_3$ = $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot C$—N$\geqslant$CH / HC·NH

bezw. $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$$\geqslant$CH / HC—N *(S. 513).*

Vorkommen und Bildung.

V. Im Ackerboden (SCHREINER, SHOREY, *J. biol. Chem.* 8, 381; SCHR., LATHROP, *Am. Soc.* 34, 1247). — Im Mutterkorn (Secale cornutum) (FRÄNKEL, RAINER, *Bio. Z.* 74, 169). Im Steinpilz (Boletus edulis Bull.) (YOSHIMURA, *C.* 1910 II, 892). In Malzkeimen (Y., *Bio. Z.* 31, 221). Im Hopfen (CHAPMAN, *Soc.* 105, 1899). In jungen Pflanzen von Vicia sativa (SCHULZE, *H.* 71, 40). Im unreifen Samen (SCHU., WINTERSTEIN, *L. V. St.* 73, 59) und in den Samenhülsen von Pisum sativum und Phaseolus vulgaris (SCHU., WIN., *H.* 65, 475). Im Pollen von Ambrosia artemisifolia L. (HEYL, *Am. Soc.* 41, 681). In den Knollen von Topinambur (Helianthus tuberosus) (SCHU., TRIER, *H.* 81, 55). — Im Fleisch von Sardinen, Thunfisch (Thynnus Thynnus), Tai (Pagrus major), Krabben und Hamaguri (Cytheria meretrix) (SUZUKI, *C.* 1913 I, 1042). Über das Vorkommen von l-Histidin im hinteren Lappen der Hypophyse vgl. ALDRICH, *Am. Soc.* 37, 203. l-Histidin findet sich in der Schilddrüse des Schweins (KOCH, *J. biol. Chem.* 9, 121). In menschlicher Amnionflüssigkeit (UYENO, *J. biol. Chem.* 37, 95). In einem carcinomatösen Exsudat (WIENER, *Bio. Z.* 41, 153). — *B.* l-Histidin entsteht bei der Hydrolyse von Hemielastin (WECHSLER, *H.* 67, 486) und Ichthulin (aus Fischrogen) (KÖNIG, GROSSFELD, *Bio. Z.* 54, 385) mit Schwefelsäure.

Darstellung und Isolierung.

Zur Darstellung aus Rinderblut vgl. a. BRIGL, *H.* 64, 337; EHRLICH, *Bio. Z.* 63, 387; JONES, *J. biol. Chem.* 33, 429. — Überführung von l-Histidin-hydrochlorid in freies Histidin mit Hilfe von Lithiumhydroxyd oder Ammoniak: ABDERHALDEN, WEIL, *H.* 77, 437, 438.

Physikalische Eigenschaften.

Wird bei 255° braun und zersetzt sich bei 285° (korr.) (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* 77, 437), 287—288° (korr.) (PYMAN, *Soc.* 99, 1400). Fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (PY.). $[\alpha]_D^{20}$: —39,7° (Wasser; p = 2,2) (A., W.); $[\alpha]_D^{20}$: —38,1° (Wasser; p = 2,2) (PY.).

Chemisches, biochemisches und physiologisches Verhalten.

Wird bei 20-stündigem Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser im Autoklaven auf 150—160° völlig racemisiert (EHRLICH, *Bio. Z.* 63, 388; vgl. a. ABDERHALDEN, WEIL, *H.* 77, 439). Liefert bei der Oxydation mit N_2O_4 enthaltender rauchender Salpetersäure geringe Mengen Oxalsäure (MÖRNER, *H.* 95, 276). Verbraucht beim Behandeln mit einer Bromid-Bromat-Lösung + Salzsäure etwas mehr als 2 Atome Brom (SIEGFRIED, REPPIN, *H.* 95, 24). l-Histidin-hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure, verd. Schwefelsäure oder Kaliumdisulfat auf 265—270° Histamin; beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 240° bis 250° entsteht als Hauptprodukt dl-Histidin neben geringen Mengen Histamin (EWINS, PYMAN, *Soc.* 99, 341). Spaltet beim Kochen mit Natronlauge in einem Glasgefäß geringe Mengen, in einem Kupfergefäß größere Mengen Ammoniak ab (PLIMMER, *Biochem. J.* 10, 118). Liefert bei der Destillation mit Calciumoxyd Imidazol (ACKERMANN, *H.* 65, 508). Über die Methylierung von l-Histidin mit Hilfe von Dimethylsulfat in alkal. Lösung vgl. ENGELAND, KUTSCHER, *Z. Biol.* 59, 416; *C.* 1913 I, 28; EDLBACHER, *H.* 107, 64. l-Histidin liefert beim Kochen mit Methylal und konz. Salzsäure linksdrehende 1.2.5.6-Tetrahydro-[imidazolo-4'.5': 3.4-pyridin]-carbonsäure-(6) HC$\leqslant$ NH·C·CH₂·CH·CO₂H / N—C·CH₂·NH (Syst. No. 3900) (WELLISCH, *Bio. Z.* 49, 182). Überführung von l-Histidin in huminartige Produkte beim Kochen mit Glucose + Salzsäure: ROXAS, *J. biol. Chem.* 27, 85. l-Histidin liefert beim Behandeln mit dem Natriumsalz des N-Chlor-p-toluolsulfamids in wäßr. Lösung [Imidazyl-(4 bezw. 5)]-essigsäurenitril (S. 532) (DAKIN, *Biochem. J.* 10, 322). — Wird in alkalischem, neutralem und schwach saurem Medium

durch Fäulnisbakterien in Histamin (S. 629) umgewandelt (ACKERMANN, *H.* **65**, 504; MELLANBY, TWORT, *C.* **1912** II, 1672; BERTHELOT, BERTRAND, *C. r.* **154**, 1644; **156**, 1027; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 252872, 252873, 252874, 256116; *C.* **1912** II, 1758; **1913** I, 671; *Frdl.* **11**, 953, 954, 955, 956; KOESSLER, HANKE, *J. biol. Chem.* **39**, 539); daneben wurde von ACK. eine geringe Menge β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure gefunden. Nach BERTHELOT, BERTRAND (*C. r.* **154**, 1827) wird bei Abwesenheit von Nitrat kein Histamin, sondern β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure gebildet. Nach RAISTRICK (*Biochem. J.* **11**, 75; vgl. a. RAI., *Biochem. J.* **13**, 446) liefert l-Histidin bei der Einw. von Bakterien der Coli-Typhus-Gruppe, besonders von Bac. paratyphosus A., β-[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-acrylsäure. — Verhalten von l-Histidin im Organismus des Hundes: ABDERHALDEN, EINBECK, SCHMID, *H.* **68**, 396. l-Histidin verstärkt in geringem Maße die Bildung von Acetessigsäure in der künstlich durchbluteten Hundeleber (DAKIN, WAKEMAN, *J. biol. Chem.* **10**, 500).

Nachweis und Bestimmung.

Histidin gibt mit Ninhydrin eine blaue Färbung; Empfindlichkeitsgrenze 1:79000 (ABDERHALDEN, SCHMIDT, *H.* **85**, 146). {Man versetzt die zu prüfende Lösung mit .... diazotierter Sulfanilsäure ....; von anderen Eiweißspaltprodukten gibt nur Tyrosin eine ähnliche Färbung (PAULY, *H.* **42**, 517)}; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Tyrosin wird dieses vor dem Versetzen mit diazotierter Sulfanilsäure durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Alkalilauge ausgeschaltet (INOUYE, *H.* **83**, 81). Zur Unterscheidung von Histidin und Tyrosin versetzt man die zu untersuchende Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure, reduziert dann mit Zinkstaub und Salzsäure und versetzt die so entfärbte Lösung mit Ammoniak; bei Anwesenheit von Histidin entsteht eine gelbe Färbung (Empfindlichkeitsgrenze 1:20000); Tyrosin gibt eine rote Färbung (TOTANI, *Biochem. J.* **9**, 387). Titration von Histidin mit Silbernitrat-Lösung oder mit diazotierter Sulfanilsäure: LAUTENSCHLÄGER, *H.* **102**, 230, 232. Quantitative Bestimmung von Histidin durch Versetzen mit überschüssiger diazotierter Sulfanilsäure und Titrieren der entstandenen Azoverbindung mit Titantrichlorid: L., *H.* **102**, 233. Colorimetrische Bestimmung von Histidin mit Hilfe von diazotierter Sulfanilsäure: WEISS, SSOBOLEW, *Bio. Z.* **58**, 119; KOESSLER, HANKE, *J. biol. Chem.* **39**, 505; vgl. a. WEISS, *Bio. Z.* **81**, 346. Colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von Ninhydrin: HARDING, MACLEAN, *J. biol. Chem.* **20**, 227. Zur Bestimmung von Histidin neben anderen Eiweißabbauprodukten vgl. a. VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **10**, 29; v. FÜRTH, HRYNTSCHAK, *Bio. Z.* **64**, 179; GAYDA, *Bio. Z.* **64**, 438; THRUN, TROWBRIDGE, *J. biol. Chem.* **34**, 359; KOE., HAN., *J. biol. Chem.* **39**, 529.

Salze.

$Fe(C_6H_8O_2N_3)_2$. Gelblich. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 266522; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* **11**, 1157). Die wäßr. Lösung wird beim Aufbewahren an der Luft gelb. — $C_6H_9O_2N_3 + HCl + H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$: +1° (Wasser; p = 7,6 bezogen auf wasserfreie Substanz), +4° (Wasser; p = 3,5 bezogen auf wasserfreie Substanz) (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **77**, 450). — Phosphorwolframat $3C_6H_9O_2N_3 + 2H_3PO_4 + 24WO_3$. Prismen (aus Wasser) (WECHSLER, *H.* **73**, 140). Enthält nach DRUMMOND (*Biochem. J.* **12**, 13, 22) $5H_2O$. Sehr leicht löslich in Methanol und Aceton, sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (D.; vgl. a. WECHS.; SUIDA, *H.* **68**, 388). — Pikrat $C_6H_9O_2N_3 + 2C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). F: 86° (korr.) (EWINS, PYMAN, *Soc.* **99**, 343). — Salz der d-Weinsäure $C_6H_9O_2N_3 + C_4H_6O_6$. Blättchen (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 172—173° (korr.) (PYMAN, *Soc.* **99**, 1399); schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 169—171° und zersetzt sich bei ca. 180° (unkorr.) (A., W., *H.* **77**, 448). Sehr leicht löslich in warmem verdünntem Alkohol, leicht in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol und Chloroform, unlöslich in Methanol, Äther und Aceton (A., W.). $[\alpha]_D^{17}$: +17,4° (Wasser; p = 3,3) (PY.); $[\alpha]_D^{20}$: +15,9° (Wasser; p = 1,0), +13,7° (Wasser; p = 5,5) (A., W.). — Salz der l-Weinsäure. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 234° (korr.) (PY.). Schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —12,1° (Wasser; p = 4,3).

Funktionelle Derivate des l-Histidins.

[l-Histidin]-methylester $C_7H_{11}O_2N_3 = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (*S. 515*). Liefert bei 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad das cyclische Dilactam des l-Histidins $\left(N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{CO\cdot NH}>CH\cdot CH_2\cdot C_3H_3N_2\right)$ (Syst. No. 4187) neben wenig Dilactam des dl-Histidins (PAULY, *H.* **64**, 78). Gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid in Soda-Lösung α.γ.δ-Tris-benzamino-allylessigsäure-methylester (KOSSEL, EDLBACHER, *H.* **93**, 397).

[l-Histidin]-äthylester $C_8H_{13}O_2N_3 = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Dickflüssiges, nicht destillierbares Öl. Nicht ganz rein erhalten (PAULY, *H.* **64**, 81). — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen auf 160° das cyclische Dilactam des dl-Histidins $\left(N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot HC\!<\!{}^{NH\cdot CO}_{CO\cdot NH}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot C_3H_3N_2\right)$ (Syst. No. 4187).

Anhydrid des $N^\alpha.N^\alpha$-Dimethyl-l-histidin-N^α-hydroxymethylats, $N^\alpha.N^\alpha$-Dimethyl-l-histidin-methylbetain, Herzynin, „Trimethylhistidin", „Histidinbetain" $C_9H_{15}O_2N_3 = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CH[\overset{+}{N}(CH_3)_3]\cdot CO\cdot \overset{-}{O}$. *V.* Im Champignon (Agaricus campestris) (KUTSCHER, *C.* **1911** I, 497). Im Steinpilz (Boletus edulis) (REUTER, *H.* **78**, 201; WINTERSTEIN, R., *C.* **1912** II, 935; *H.* **86**, 234; W., R., KOROLEW, *L. V. St.* **79/80**, 548). Im Fliegenpilz (Amanita muscaria) (KÜNG, *H.* **91**, 249). — *B.* Man behandelt eine Suspension von salzsaurem l-Histidin in konz. Salzsäure mit Silbernitrit und erwärmt das Reaktionsprodukt mit alkoh. Trimethylamin-Lösung auf 80° (ENGELAND, KUTSCHER, *C.* **1913** I, 28). Beim Kochen von Ergothionein (S. 721) mit 9 Mol wäßr. Ferrichlorid-Lösung (BARGER, EWINS, *Soc.* **99**, 2340). — $[\alpha]_D$: +46,5° (Hydrochlorid in Wasser; p = 0,4 bezogen auf freie Base) (B., Ew., *Biochem. J.* **7**, 206), +41,1° (in 8 Mol Salzsäure; c = 1,1) (W., R., *H.* **86**, 237). — Gibt mit diazotierter Sulfanilsäure in sodaalkalischer Lösung eine Färbung (KU.; R.). — $C_9H_{15}O_2N_3 + 2HCl + 2AuCl_3$. Orangegelbe Prismen. F: 184° (B., Ew., *Biochem. J.* **7**, 206), 183° (Zers.) (EN., KU.), 182° (W., R., Ko.). — Über 2 weitere Goldsalze, die in Nadeln bezw. in Blättern krystallisieren vgl. R. — $C_9H_{15}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich (R.; W., R., Ko.). — Pikrate: $C_9H_{15}O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Nadeln. F (wasserfrei): 201° (W., R.; W., R., Ko.), 201—202° (B., Ew., *Biochem. J.* **7**, 205). — $C_9H_{15}O_2N_3 + 2C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Gelbe Prismen oder Platten (aus Wasser), wasserfreie Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 123—124°, wasserfrei bei 213—214° (B., Ew., *Biochem. J.* **7**, 205), 212—213° (W., R., *H.* **86**, 236). Löslich in ca. 25 Tln. siedendem Wasser (B., Ew., *Biochem. J.* **7**, 206); schwerer löslich in Wasser als das Monopikrat (W., R., *H.* **86**, 236). — Pikrolonat. Orangegelbe Nadeln. F: 229—230° (B., Ew., *Soc.* **99**, 2340).

N^α-[2.4-Dinitro-phenyl]-l-histidin $C_{12}H_{11}O_6N_5 = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus salzsaurem l-Histidin beim Kochen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol bei Gegenwart von Natriumdicarbonat, neben 1.N-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-l-histidin (ABDERHALDEN, BLUMBERG, *H.* **65**, 321). — Rote Nadeln (aus Wasser). Färbt sich an der Luft oder im Vakuum gelb. Ziemlich leicht löslich in heißen Wassser.

1.N^α-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-l-histidin $C_{18}H_{13}O_{10}N_7 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N_2C_3H_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus salzsaurem l-Histidin bei längerem Kochen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol bei Gegenwart von Natriumdicarbonat, neben wenig N^α-[2.4-Dinitro-phenyl]-l-histidin (ABDERHALDEN, BLUMBERG, *H.* **65**, 322). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 250°.

N^α-Formyl-l-histidin $C_7H_9O_3N_3 = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 516)*. Zersetzt sich bei 202° (korr.) (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **77**, 441). — $[\alpha]_D^{20}$: +56,7° (Wasser; p = 2,2).

N^α-Benzoyl-l-histidin $C_{13}H_{13}O_3N_3 = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 516)*. Die 1 H_2O enthaltenden Krystalle werden beim Kochen mit der 40fachen Menge absol. Alkohol wasserfrei (GERNGROSS, *H.* **108**, 54). $[\alpha]_D^{20}$: —46,6° (verd. Salzsäure; p = 6, bezogen auf die 1 H_2O enthaltende Verbindung). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 240° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure bei 180° Histamin (EWINS, PYMAN, *Soc.* **99**, 344). Gibt beim Schütteln mit diazotierter Sulfanilsäure in Soda-Lösung eine rote Färbung (INOUYE, *H.* **83**, 80).

N^α-[4-Nitro-benzoyl]-l-histidin $C_{13}H_{12}O_5N_4 = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Histidin-monohydrochlorid beim Hinzufügen von 4-Nitro-benzoylchlorid und Natronlauge in Gegenwart von Benzol unter Kühlung (PAULY, *H.* **64**, 75). — Nadeln (aus Wasser). F: 251—252° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol. Löslich in Säuren und Basen. — Gibt mit diazotierter Sulfanilsäure eine rote Färbung.

[N^α-Benzoyl-l-histidin]-methylester $C_{14}H_{15}O_3N_3 = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N^α-Benzoyl-l-histidin beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (GERNGROSS, *H.* **108**, 56). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 160° (korr.). Leicht löslich in kaltem Methanol, heißem Aceton und Essigester, löslich in heißem Alkohol, mäßig löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in siedendem Äther. Schwer löslich in Ammoniak; löslich in verd. Natronlauge.

[1.N$^{\alpha}$-Dibenzoyl-l-histidin]-methylester $C_{21}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot N_2C_3H_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [N$^{\alpha}$-Benzoyl-l-histidin]-methylester beim Schütteln mit Benzoylchlorid in wasserfreiem Benzol (GERNGROSS, *H.* **108**, 57). — Platten (aus verd. Alkohol), Lamellen und Nadeln (aus Chloroform + Petroläther oder Benzol + Petroläther). F: 108—109° (korr.). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, Aceton und Benzol, schwerer löslich in Äther und heißem Ligroin. — Ist empfindlich gegen Alkalilaugen und besonders gegen Säuren. Wird beim Kochen mit Wasser in [N$^{\alpha}$-Benzoyl-l-histidin]-methylester zurückverwandelt.

N$^{\alpha}$-[β-Amino-propionyl]-l-histidin, N$^{\alpha}$-[β-Alanyl]-l-histidin, Carnosin, Ignotin $C_9H_{14}O_3N_4 = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 516)*. *V.* Carnosin wurde isoliert aus dem Muskelfleisch vom menschlichen Herzen (BUBANOVIĆ, *Bio. Z.* **92**, 126), vom Pferd und Schwein (SMORODINZEW, *H.* **87**, 20; v. FÜRTH, SCHWARZ, *Bio. Z.* **30**, 417; v. F., HRYNTSCHAK, *Bio. Z.* **64**, 180), Kalb (SKWORZOW, *H.* **68**, 36; DIETRICH, *H.* **92**, 212), Stier (BUGLIA, COSTANTINO, *H.* **81**, 124), Ochsen (SM., *H.* **92**, 215, 228), Hund (v. F., SCH., *Bio. Z.* **30**, 424), Schaf (SM., *H.* **92**, 221), Wildkaninchen (YOSHIMURA, *Bio. Z.* **37**, 477) und aus dem Fleisch von Sardinen (SUZUKI, *C.* **1913** I, 1042). Über Vorkommen und Isolierung vgl. ferner E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 824; Bd. IX [1915], S. 209; Bd. XI [1924], S. 29; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 210, 861, 866, 877. — *B.* Carnosin entsteht, wenn man l-Histidin mit β-Jod-propionylchlorid in Petroläther bei Gegenwart von Barytwasser in der Kälte umsetzt und das Reaktionsprodukt mit Ammoniak behandelt (BAUMANN, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **35**, 271) oder wenn man [l-Histidin]-methylester mit β-Nitro-propionylchlorid in Chloroform in der Kälte umsetzt, das Reaktionsprodukt mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und dann verseift (BARGER, TUTIN, *Biochem. J.* **12**, 406). — F: 246—250° (Zers.) (GULEWITSCH, *H.* **87**, 8). 1 g Carnosin löst sich in 3,1 g Wasser von 25° (G., *H.* **87**, 7). $[\alpha]_D^{20}$: +21,0° (Wasser; c = 6—13), +21,3° (Wasser; c = 0,7) (G., *H.* **87**, 10). — Carnosin wird beim Kochen mit Schwefelsäure in Histidin und β-Alanin gespalten (G., *H.* **73**, 445 Anm. 2). Verhalten gegen 2.4.5-Trinitrotoluol: BARGER, TUTIN, *Biochem. J.* **12**, 404. — Die beim Schmelzen von Carnosin entwickelten Dämpfe geben mit einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan Pyrrol-Reaktion (G.). Verhalten gegen Fällungsreagenzien: G.; DEMJANOWSKI, *H.* **80**, 214. — Colorimetrische Bestimmung durch Überführung in Carnosin-Kupfer oder durch Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure: v. FÜRTH, HRYNTSCHAK, *Bio. Z.* **64**, 177. — $C_9H_{14}O_3N_4 + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 229—231° (SMORODINZEW, Ж. **49**, 265; *C.* **1923** III, 946). — $C_9H_{14}O_3N_4 + HNO_3$. Zersetzt sich bei 222° (korr.) (G., *H.* **87**, 3). 100 g Wasser lösen bei 25° 96 g Salz. $[\alpha]_D^{20}$: +24,1° (Wasser; c = 1,5), +23,3° (Wasser; c = 5). — $3C_9H_{14}O_3N_4 + 2H_3PO_4 + 24WO_3$. Nadeln, Prismen oder Tafeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, ziemlich leicht in Methanol, leicht in Aceton (DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 20, 22; G., *H.* **87**, 9). — $C_9H_{14}O_3N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 221—224° (unkorr.); leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Yo., *Bio. Z.* **37**, 481).

N$^{\alpha}$-α-Naphthalinsulfonyl-l-histidin $C_{16}H_{15}O_4N_3S = N_2C_3H_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Das α-naphthalinsulfonsaure Salz entsteht beim Schütteln von α-Naphthalinsulfochlorid mit salzsaurem l-Histidin in Äther bei Gegenwart von verd. Natronlauge und Versetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (BAUMANN, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **35**, 273). — Krystalle (aus verd. Ammoniak + verd. Essigsäure). F: 236° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Naphthalinsulfonsäure enthaltendem Alkohol. Leicht löslich in verd. Ammoniak. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{26}$: —190,8° (Wasser; p = 3,4). — α-Naphthalinsulfonsaures Salz $C_{16}H_{15}O_4N_3S + C_{10}H_8O_3S + H_2O$. Platten (aus Wasser); F: 155°. Wasserfreie Prismen (aus Methanol + wenig Eisessig); F: 222° (unkorr.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Das krystallwasserhaltige Salz gibt das Wasser erst beim Erhitzen im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 150° ab.

1.N$^{\alpha}$-Di-β-naphthalinsulfonyl-l-histidin $C_{26}H_{21}O_6N_3S_2 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N_2C_3H_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$ *(S. 517)*. Gibt beim Schütteln mit diazotierter Sulfanilsäure in Soda-Lösung eine rote Lösung (INOUYE, *H.* **83**, 80).

Substitutionsprodukte des l-Histidins.

α-Benzamino-β-[2.5 (bezw. 2.4)-dijod-imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure, N$^{\alpha}$-Benzoyl-dijod-l-histidin $C_{13}H_{11}O_3N_3I_2$ = $HO_2C\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C{=}C(I)\cdot NH\cdot CI{=}N$ (Ring: C—N, $IC\cdot NH$, $>CI$) bezw. $HO_2C\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ / IC—N $>CI$. *B.* Aus N$^{\alpha}$-Benzoyl-l-histidin in verd.

Natronlauge durch langsames Hinzufügen einer verd. Jod-Lösung bei 0° (PAULY, *B.* **43**, 2255). — Pulver mit $^1/_2$ H_2O. Schmilzt wasserhaltig etwas über 100°, wasserfrei im Vakuum bei 161° bis 164° unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr schwer in anderen indifferenten Lösungsmitteln. Löslich in Basen und konz. Mineralsäuren. — Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° Benzoesäure und Jod ab.

α-[4-Nitro-benzamino]-β-[2.5(bezw. 2.4)-dijod-imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure, $N^α$-[4-Nitro-benzoyl]-dijod-l-histidin $C_{13}H_{10}O_5N_4I_2$ =

$HO_2C·CH(NH·CO·C_6H_4·NO_2)·CH_2·C$—N⟩CI
 IC·NH
bezw.

$HO_2C·CH(NH·CO·C_6H_4·NO_2)·CH_2·C·NH$⟩CI.
 IC—N

B. Aus $N^α$-[4-Nitro-benzoyl]-l-histidin in verd. Natronlauge durch langsames Hinzufügen einer verd. Jod-Lösung bei 0° (PAULY, *B.* **43**, 2256). — Wurde nicht ganz rein erhalten. F: 172° (im Vakuum; Zers.). — Spaltet beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° 4-Nitro-benzoesäure ab. Gibt mit sodaalkalischer p-Diazobenzolsulfonsäure-Lösung eine orangerote Färbung.

c) ***Inaktive Form, dl-Histidin*** $C_6H_9O_2N_3$ = $HO_2C·CH(NH_2)·CH_2·C$—N⟩CH
 HC·NH

bezw. $HO_2C·CH(NH_2)·CH_2·C·NH$⟩CH.
 HC—N

B. Beim Erhitzen von α-Chlor-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure mit konz. Ammoniak unter Druck auf 110° (PYMAN, *Soc.* **99**, 1395). Aus $N^α$-Benzoyl-dl-histidin beim Kochen mit 20%iger Salzsäure (P., *Soc.* **109**, 196). Entsteht aus l-Histidin beim Erhitzen mit Barytwasser im Autoklaven unter 5 Atmosphären Druck (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **77**, 439) oder neben geringeren Mengen Histamin beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im Rohr auf 240—250° (EWINS, P., *Soc.* **99**, 342). — Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Schmeckt schwach süß (A., W.). Färbt sich bei raschem Erhitzen bei 255—260° braun, zersetzt sich bei 285—286° (korr.) (A., W.), 284° (korr.) (P., *Soc.* **109**, 197). Fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (P., *Soc.* **99**, 1396; A., W.); löslich in ca. 20 Tln. siedendem Wasser (A., W.). — Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation des d-weinsauren Salzes in die optisch aktiven Komponenten spalten; das Salz des d-Histidins krystallisiert zuerst aus (P., *Soc.* **99**, 1398; A., W.). dl-Histidin wird durch gärende Hefe unter Hinterlassung von d-Histidin angegriffen (EHRLICH, *Bio. Z.* **63**, 388). Beim Verfüttern von dl-Histidin an Kaninchen wird d-Histidin im Harn ausgeschieden (A., W.). — Gibt beim Erwärmen mit Bromwasser eine rotviolette Färbung, die in Schwarz übergeht (A., W.). — $C_6H_9O_2N_3 + HCl + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 117—119° (korr.) (P., *Soc.* **99**, 1395). Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (P., *Soc.* **99**, 1395). — $2C_6H_9O_2N_3 + 3HCl + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168—170° (korr.) (Ew., P.; P., *Soc.* **99**, 1396). — $C_6H_9O_2N_3 + 2HCl$. Krystalle. F: 237° (korr.; Zers.) (P., *Soc.* **109**, 197); sintert bei schnellem Erhitzen bei 237° (unkorr.) und zersetzt sich bei 250—255° (unkorr.) (A., W.). — Pikrate $C_6H_9O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 180—181° (korr.) (Ew., P.). Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (Ew., P.). — $C_6H_9O_2N_3 + 2C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Schmilzt lufttrocken bei 103° (korr.), wasserfrei bei 190° (korr.; Zers.) (P., *Soc.* **99**, 1397). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (Ew., P.).

$N^α$-Formyl-dl-histidin $C_7H_9O_3N_3 = N_2C_3H_3·CH_2·CH(CO_2H)·NH·CHO$. *B.* Aus dl-Histidin beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbad (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **77**, 441). — Bitter und sauer schmeckende Krystalle (aus verd. Alkohol). Sintert bei 195° und zersetzt sich bei 207—208° (korr.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (ca. 1:1), schwer in absol. Alkohol und Pyridin, leichter in 50%igem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Aceton und Chloroform. — Zersetzt sich in wäßr. Lösung beim Einengen im Vakuum schon bei 40°.

$N^α$-Benzoyl-dl-histidin $C_{13}H_{13}O_3N_3 = N_2C_3H_3·CH_2·CH(CO_2H)·NH·CO·C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzamino-β-[imidazyl-(4 bezw. 5)]-acrylsäure in Wasser beim Schütteln mit Natriumamalgam (PYMAN, *Soc.* **109**, 195). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 248° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren und Alkalilaugen, unlöslich in Essigsäure. — $C_{13}H_{13}O_3N_3 + HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 232° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 226° (korr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

1. Aminoderivate der 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5 bezw. 6) $C_9H_8O_2N_2$.

2 - Diäthylaminomethyl - benzimidazol - carbonsäure - (5 bezw. 6) - äthylester $C_{15}H_{21}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 < \overset{N}{NH} > C \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-4-[diäthylamino-acetamino]-benzoesäureäthylester beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 171). Beim Kochen von 3-Amino-4-[diäthylaminoacetamino]-benzoesäure-äthylester mit Eisessig (EI., U.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 67°. — Monohydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Löslich in Wasser. — Dihydrochlorid. F: 199°.

2 - Piperidinomethyl - benzimidazol - carbonsäure - (5 bezw. 6) - äthylester $C_{16}H_{21}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 < \overset{N}{NH} > C \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus 3-Nitro-4-piperidinoacet-amino-benzoesäureäthylester beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 169). Beim Kochen von 3-Amino-4-piperidinoacetamino-benzoesäureäthylester mit Eisessig (EI., U.). — Öl. — $C_{16}H_{21}O_2N_3 + 2HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 227°.

2. Aminoderivate der [2-Methyl-benzimidazyl-(5 bezw. 6)]-essigsäure $C_{10}H_{10}O_2N_2$.

[x - Amino - 2 - methyl - benzimidazyl - (5 bezw. 6)] - essigsäurenitril, x - Amino-2 - methyl - 5 (bezw. 6) - cyanmethyl - benzimidazol $C_{10}H_{10}N_4 = NC \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NH_2) < \overset{N}{NH} > C \cdot CH_3$. *B.* Aus x-Nitro-2-methyl-5-cyanmethyl-benzimidazol beim Behandeln mit Eisen und Essigsäure (MARON, KONTÓROWITSCH, BLOCH, *B.* 47, 1350). — Krystalle mit $^1/_2$ H_2O (aus Aceton). F: 235—237°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Wasser. Die alkoh. Lösung fluoresciert; sie erscheint im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden Licht blau; die Fluorescenz verschwindet beim Verdünnen mit Wasser. Löslich in Alkalilaugen mit gelber, in Säuren mit rosa Farbe; löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

[x-Acetamino-2-methyl-benzimidazyl-(5 bezw. 6)]-essigsäurenitril, x-Acetamino-2 - methyl - 5 (bezw. 6) - cyanmethyl - benzimidazol $C_{12}H_{12}ON_4 = NC \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) < \overset{N}{NH} > C \cdot CH_3$. *B.* Aus [x-Amino-2-methyl-benzimidazyl-(5 bezw. 6)]-essigsäurenitril beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Benzol auf 30—40° (MARON, KONTÓROWITSCH, BLOCH, *B.* 47, 1350). — Krystalle (aus Wasser). F: 222—223°. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

c) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2N_2$.

[2-(4-Amino-benzyl)-benzimidazyl-(5 bezw. 6)]-essigsäurenitril, 5(bezw. 6)-Cyan-methyl-2-[4-amino-benzyl]-benzimidazol $C_{16}H_{14}N_4 = NC \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 < \overset{N}{NH} > C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Amino-4-[4-amino-phenylacetamino]-phenylessigsäurenitril beim Kochen mit Eisessig (BAYER & Co., D.R.P. 283448; *C.* 1915 I, 1101; *Frdl.* 12, 139). — F: 232—234°. Löslich in heißem Alkohol. Schwer löslich in verdünnten, leichter in konz. Säuren.

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.

4.4'-[4-Dimethylamino-benzal]-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthyl-ester], 2.5.2'.5'-Tetramethyl-ms-[4-dimethylamino-phenyl]-pyrromethan-(3.3')-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester [1]) $C_{27}H_{35}O_4N_3$ =

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \text{——} C \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \cdot C \text{——} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \quad CH_3 \cdot \overset{\|}{C} \cdot NH \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH_3 \qquad\qquad CH_3 \cdot \overset{\|}{C} \cdot NH \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH_3 \end{array}$$

. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol-

[1]) Zur Bezifferung vgl. S. 41.

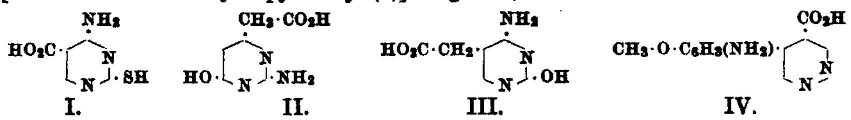
carbonsäure-(3)-äthylester beim Kochen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (H. Fischer, Meyer-Betz, *H.* 75, 256; 76, 330). — Krystalle (aus Alkohol). F: 239°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzol und Petroläther, sehr schwer in Wasser. — Wird bei Einw. von Sauerstoff rot. Gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid in verd. Alkohol einen dunkelroten, metallisch grünglänzenden Farbstoff.

J. Amino-oxy-carbonsäuren.

4-Amino-2-mercapto-pyrimidin-carbonsäure-(5) $C_5H_5O_2N_3S$, Formel I, ist desmotrop mit 4-Imino-2-thion-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5), S. 584.

[2-Amino-6-oxy-pyrimidyl-(4)]-essigsäure $C_6H_7O_3N_3$, Formel II, ist desmotrop mit [6-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidyl-(4)]-essigsäure, S. 587.

[4-Amino-2-oxy-pyrimidyl-(5)]-essigsäure $C_6H_7O_3N_3$, Formel III, ist desmotrop mit [2-Oxo-4-imino-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure, S. 587.



5-[2 (oder 3)-Amino-4-methoxy-phenyl]-pyridazin-carbonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_3N_3$, Formel IV. *B.* Aus 5-[2(oder 3)-Nitro-4-methoxy-phenyl]-pyridazin-carbonsäure-(4) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (Stoermer, Gaus, *B.* 45, 3110). — Hellbraune Nädelchen. F: 225° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform.

K. Amino-oxo-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

1. Aminoderivate der 3 (bezw. 5)-Methyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(4) $C_5H_6O_3N_2$.

1-Phenyl-3-benzaminomethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{20}H_{19}O_4N_3 = \begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{———}C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\ \quad\quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus Hippuryl-malonsäurediäthylester bei Einw. von Phenylhydrazin (Scheiber, Reckleben, *B.* 46, 2417). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 122—123°. Löslich in Alkalicarbonat-Lösung und verd. Natronlauge. — Gibt positive Eisenchlorid-Reaktion. — $NaC_{20}H_{18}O_4N_3$. Krystalle.

1-Phenyl-3-succinimidomethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{17}H_{17}O_5N_3 = \begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{———}C\cdot CH_2\cdot N{<}^{CO}_{CO}{>}C_2H_4\\ \quad\quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus Bis-succinylglycylmalonsäurediäthylester durch Einw. von Phenylhydrazin in kalter 50%iger Essigsäure (Scheiber, Reckleben, *B.* 46, 2414). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. — Mit Ferrichlorid entsteht eine rote Färbung.

1-Phenyl-3-phthalimidomethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{21}H_{17}O_5N_3 = \begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{———}C\cdot CH_2\cdot N{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4\\ \quad\quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus Phthalimidoacetyl-

malonsäure-diäthylester oder der Verbindung $C_{27}H_{22}O_{10}N_2$ (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 376) beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 807). — Gelbliches Pulver (aus Eisessig). F: 215°.

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_3N_2$.

1. ***Aminoderivate der 4-Äthyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5)*** $C_6H_8O_3N_2$.

1-Phenyl-4-[β-diäthylamino-äthyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{18}H_{25}O_3N_3$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC$——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylesters und Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin beim Kochen in Benzol oder Alkohol (Höchster Farbw., D.R.P. 293287; *C.* **1916** II, 531; *Frdl.* **13**, 859). — Löslich in Äther. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 171°.

1-m-Tolyl-4-[β-diäthylamino-äthyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{27}O_3N_3$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC$——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$. *B.* Aus 1-m-Tolyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester und Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 293287; *C.* **1916** II, 531; *Frdl.* **13**, 859). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 125° (unscharf).

2. ***Aminoderivat der β-[2-Oxo-Δ^4-imidazolinyl-(4)]-propionsäure*** $C_6H_8O_3N_2$.

α-Dimethylamino-β-[2-thion-Δ^4-imidazolinyl-(4)]-propionsäure-hydroxymethylat bezw. α-Dimethylamino-β-[2-mercapto-imidazyl-(4 bezw. 5)]-propionsäure-N^{α}-hydroxymethylat $C_9H_{17}O_3N_3S$, Formel I bezw. II bezw. III, Ammoniumbase des Ergothioneins *(S. 521)*.

I. $HO_2C\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ / $HC\cdot NH$ >CS   II. $HO_2C\ CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CH_2\cdot C$—N / $HC\cdot NH$ >C·SH

III. $HO_2C\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ / HC—N >C·SH

— Anhydrid, Ergothionein $C_9H_{15}O_2N_3S$ = $\overset{-}{O}\cdot OC\cdot CH[\overset{+}{N}(CH_3)_3]\cdot CH_2\cdot C_3H_2SN_2$. Liefert beim Kochen mit Ferrichlorid-Lösung Herzynin (S. 716) (BARGER, EWINS, *Soc.* **99**, 2340). — Beim Kochen mit 50%iger Kalilauge entstehen Imidazolthion-(2)-[β-acrylsäure]-(4) und Trimethylamin.

b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3N_2$.

4-Amino-thiopyrimidon-(2)-carbonsäure-(5) $C_5H_5O_2N_3S$ = $HO_2C\cdot C<\overset{C(NH_2):N}{CH\text{—}NH}>CS$ ist desmotrop mit 4-Imino-2-thion-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5), S. 584.

2-Amino-pyrimidon-(6)-essigsäure-(4) $C_6H_7O_3N_3$ = $HC<\overset{C(CH_2\cdot CO_2H)\cdot N}{CO\text{———}NH}>C\cdot NH_2$ ist desmotrop mit [6-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidyl-(4)]-essigsäure, S. 587.

4-Amino-pyrimidon-(2)-essigsäure-(5) $C_6H_7O_3N_3$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C<\overset{C(NH_2):N}{CH\text{—}NH}>CO$ ist desmotrop mit [2-Oxo-4-imino-tetrahydropyrimidyl-(5)]-essigsäure, S. 587.

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

1-Methyl-4-methylamino-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-[α.ω-dimethyl-ureid], 3-Methyl-5-methylamino-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α.ω-dimethyl-ureid] $C_9H_{15}O_4N_5$ = $[CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO](CH_3\cdot NH)C$——NH / $OC\cdot N(CH_3)$ >CO. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-äthoxy-uramil-carbonsäure-(7)-äthylester (S. 439) beim Erhitzen mit alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 160). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186° (korr.). Leicht löslich in Eisessig und Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Essigester

und Aceton, kaum löslich in Benzol, Chloroform und Äther. — $C_9H_{15}O_4N_5 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 217° (korr.). — $C_9H_{15}O_4N_5 + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 135° (korr.; Zers.).

1-Methyl-4-äthylamino-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-[α-methyl-ω-äthyl-ureid], 3-Methyl-5-äthylamino-hydantoin-carbonsäure-(5)-[α-methyl-ω-äthyl-ureid] $C_{11}H_{19}O_4N_5$ = $[C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO](C_2H_5 \cdot NH)C$—NH>CO / OC·$N(CH_3)$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung unter Verwendung von Äthylamin (BILTZ, STRUFE, *A.* **404**, 161). — Blättchen (aus Alkohol). F: 169° (korr.). Leicht löslich in Eisessig und Wasser, löslich in Alkohol, kaum löslich in Chloroform und Äther.

6-[4-Amino-3-carboxy-phenyl]-2(CO).3-benzoylen-chinazolon-(4) $C_{22}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. im Artikel Benzidin-dicarbonsäure-(3.3′) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 647).

L. Amino-sulfonsäuren.

1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren.

3-Anilino-[benzo-1′.2′:1.2-phenazin]-sulfonsäure-(3′) $C_{22}H_{15}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 6.8-Dianilino-naphthalin-sulfonsäure-(1) in alkalischer oder essigsaurer Lösung, Reduktion des entstandenen Azofarbstoffes mit Eisen oder Zinkstaub und nachfolgendem Einleiten von Luft in die mit Ammoniak versetzte Reaktions-Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 230456; *C.* **1911** I, 441; *Frdl.* **10**, 278). — Fast schwarzes Pulver. Leicht löslich in heißem Wasser mit grüner Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. Färbt Wolle grün.

6-Dimethylamino-3-anilino-[benzo-1′.2′:1.2-phenazin]-sulfonsäure-(4′)-hydroxyphenylat-(10) $C_{30}H_{26}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. — Anhydroform $C_{30}H_{24}O_3N_4S$. *B.* Durch Einw. von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin auf (nicht näher beschriebene) 6.8-Dianilino-naphthalin-sulfonsäure-(2) in siedender alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat und Trocknen des Reaktionsprodukts bei 160° (KEHRMANN, HERZBAUM, *B.* **50**, 878). Braune, metallischglänzende Krystalle (aus 80%iger Essigsäure). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Essigsäure mit blauvioletter Farbe. — $KC_{30}H_{23}O_3N_4S$. Rotbraunes Krystallpulver. Löslich in Wasser und Alkohol mit rotvioletter Farbe; unlöslich in verd. Natronlauge.

6-Dimethylamino-3-anilino-[benzo-1′.2′:1.2-phenazin]-sulfonsäure-(5′)-hydroxyphenylat-(10) $C_{30}H_{26}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. — Anhydroform $C_{30}H_{24}O_3N_4S$. *B.* Durch Einw. von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin auf 5.7-Dianilino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (dargestellt aus 4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) und Anilin) in siedender alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat und Trocknen des Reaktionsprodukts bei 160° (KEHRMANN, HERZBAUM, *B.* **50**, 879). Braune, metallisch glänzende Krystalle (aus 80%iger Essigsäure).

2-[3-Amino-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]-sulfonsäure-(6′) $C_{17}H_{13}O_3N_3S$, Formel I bezw. II. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(6) durch Kondensation mit der Disulfit-Verbindung des 3-Amino-benzaldehyds sowie durch Kondensation mit 3-Nitrobenzaldehyd oder 3-Nitro-benzoylchlorid und nachfolgender Reduktion der entstandenen Nitroverbindungen (CASSELLA & Co., D.R.P. 270861; *C.* **1914** I, 1131; *Frdl.* **11**, 450). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co.

2. Aminoderivate der Disulfonsäuren.

10 - [4 - Sulfo - phenyl] - 1.7 - disulfo- 3 - [äthyl - benzyl - amino] - 6 - p - toluidino- phenaziniumhydroxyd $C_{34}H_{32}O_{10}N_4S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert 5-Amino-2-p-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1) und 3-Äthylbenzylamino-benzol-sulfonsäure-(1) mit Natriumdichromat zum entsprechenden Indamin und oxydiert dieses gemeinsam mit sulfanilsaurem Natrium mit Hilfe von Natriumdichromat (Höchster Farbw., D.R.P. 243491; *C.* **1912** I, 699; *Frdl.* 10, 276). — Der Farbstoff bildet messingglänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser blau. Färbt Wolle aus mineralsaurer Lösung blau.

10 - [4 - Sulfo - phenyl] - 1.7 - di - sulfo - 3 - [äthyl - benzyl - amino] - 5 - p - phenetidino - phenaziniumhydroxyd $C_{35}H_{34}O_{11}N_4S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert (nicht näher beschriebene) 5-Amino-2-p-phenetidino-benzol-sulfonsäure-(1) und 3-Äthylbenzylamino-benzol-sulfonsäure-(1) mit Natriumdichromat zum entsprechenden Indamin und oxydiert dieses gemeinsam mit sulfanilsaurem Natrium mit Hilfe von Natriumdichromat (Höchster Farbw., D.R.P. 243491; *C.* **1912** I, 699; *Frdl.* 10, 276). — Der Farbstoff bildet ein dunkles, metallglänzendes Pulver. Leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Färbt Wolle aus mineralsaurer Lösung blau.

M. Amino-oxy-sulfonsäuren.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}ON_2$.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{17}H_{12}ON_2$.

1. ***Aminoderivate von Sulfonsäuren des 3′-Oxy-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazols]*** $C_{17}H_{12}ON_2$.

3′-Oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]-sulfonsäure-(6′) $C_{17}H_{13}O_4N_3S$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 3.4-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) bei der Einw. der Disulfit-Verbindung des 3-Amino-benzaldehyds (Cassella & Co., D.R.P. 233939; *C.* **1911** I, 1469; *Frdl.* 10, 916). — Schwer löslich in Wasser. — Verwendung zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe: C. & Co. — Natriumsalz. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2. ***Aminoderivate von Sulfonsäuren des 5′-Oxy-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazols]*** $C_{17}H_{12}ON_2$.

5′-Oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7′) $C_{17}H_{13}O_4N_3S$, Formel III bezw. IV (S. 527). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bayer & Co., D.R.P. 273934, 276140, 276141; *C.* **1914** I, 1983; II, 369; *Frdl.* 12, 348, 356, 358.

N.N′-Bis-{3-[5′-oxy-7′-sulfo-(naphtho-1′.2′:4.5-imidazyl-(2))]-phenyl}-harnstoff $C_{35}H_{24}O_9N_6S_2$ = $\left[(HO_3S)(HO)C_{10}H_4<^{N}_{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot NH\right]_2CO$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Phosgen (AGFA, D.R.P. 248383; *C.* **1912** II, 295; *Frdl.* **11**, 443). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA.

3-[3-Amino-anilino]-5′-oxy-2-[3-amino-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7′) $C_{23}H_{19}O_4N_5S$, Formel V *(S. 527)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D.R.P. 255116; *C.* **1913** I, 342; *Frdl.* **11**, 430.

V.

5′-Oxy-2-[4-amino-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7′) $C_{17}H_{13}O_4N_3S$, Formel VI bezw. VII. *B.* Man reduziert 2-[4-Nitro-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]-disulfonsäure-(5′.7′) mit Eisen und Salzsäure und erhitzt die entstandene Aminoverbindung mit Kalilauge auf 170° (AGFA, D.R.P. 167139; *C.* **1906** I, 797; *Frdl.* **8**, 177). — Gelbliches Pulver. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalilaugen (AGFA). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 258925; *C.* **1913** I, 1639; *Frdl.* **11**, 439.

VI. VII.

N. Amino-oxo-sulfonsäuren.

6.6′-Dibrom-7.7′-bis-acetamino-4.4′-dimethyl-indigo-sulfonsäure-(5) $C_{22}H_{18}O_7N_4Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.6′-Dibrom-7.7′-bis-acetamino-4.4′-dimethyl-indigo durch Einw. kalter konz. Schwefelsäure (KUNCKELL, *J. pr.* [2] **89**, 328). — Dunkelblaue Flocken. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol mit blauer, in Chloroform mit blaugrüner, in Anilin mit intensiv grüner Farbe.

VIII. Hydrazine.

Hydrazinoderivate der Stammkerne.

1. Monohydrazine $C_nH_{2n}N_4$.

[3 (bezw. 5) - Methyl - pyrazolyl - (4)] - hydrazin $C_4H_8N_4$ =

$H_2N\cdot NH\cdot C$——$C\cdot CH_3$ bezw. $H_2N\cdot NH\cdot C$==$C\cdot CH_3$
$HC\cdot NH\cdot N$ $\quad$ $HC{:}N\cdot NH$.

1 - Phenyl - 5 - [α.β - dimethyl - β - phenyl - hydrazino] - 2.3 - dimethyl - pyrazolium-hydroxyd $C_{19}H_{24}ON_4$ =

HC————$C\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form *(S. 530)*. — Jodid $C_{19}H_{23}N_4\cdot I$. Pharmakologische Wirkung: KOBERT, *Z. exp. Path. Ther.* **9**, 634; *C.* **1912 I**, 508.

N.N'-Bis - [1-phenyl-3-methyl - pyrazolyl-(4)] - hydrazin, 1.1'- Diphenyl - 3.3'- dimethyl-[4.4'-hydrazopyrazol] $C_{20}H_{20}N_6$ =

$CH_3\cdot C$————$C\cdot NH\cdot NH\cdot C$————$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH$ $\quad$ $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$

B. Aus 1.1'-Diphenyl-5.5'-dichlor-3.3'-dimethyl-[4.4'-azopyrazol] oder 1.1'-Diphenyl-5-chlor-3.3'-dimethyl-[4.4'-azopyrazol] durch Reduktion mit Zink und Natronlauge (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 254). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Chloroform + Petroläther). F: 209°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Äther. — Gibt beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig 1.1'-Diphenyl-3.3'-dimethyl-[4.4'-azopyrazol].

[1 - Phenyl - 3 - methyl - pyrazolyl - (4)] - [1 - phenyl - 5 - oxo - 3 - methyl - pyrazolin-yliden-(4)]-hydrazin bezw. [1-Phenyl-3-methyl-pyrazol]-⟨4 azo 4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{20}H_{18}ON_6$ =

$CH_3\cdot C$————$C\cdot NH\cdot N{:}C$————$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH$ $\quad$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.

$CH_3\cdot C$————$C\cdot N{:}N\cdot HC$————$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH$ $\quad$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure und Eingießen der entstandenen Diazoniumsalz-Lösung in eine Lösung von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Eisessig (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 252). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 220° (Zers.). Löslich in Chloroform und heißem Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther.

[1 - Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazolyl-(4)] - [1-phenyl-5-oxo-3-methyl - pyrazolinyliden - (4)] - hydrazin bezw. [1 - Phenyl - 5 - chlor - 3 - methyl - pyrazol] - ⟨4 azo 4⟩-[1 - phenyl - 3 - methyl - pyrazolon - (5)] $C_{20}H_{17}ON_6Cl$ =

$CH_3\cdot C$————$C\cdot NH\cdot N{:}C$————$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CCl$ $\quad$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.

$CH_3\cdot C$————$C\cdot N{:}N\cdot HC$————$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CCl$ $\quad$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 287). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 143°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, löslich in Eisessig; löslich in Alkalien und in konz. Salzsäure.

2. Monohydrazine $C_nH_{2n-14}N_4$.

1. 5-Hydrazino-3.5-diphenyl-Δ^2-pyrazolin $C_{15}H_{16}N_4$ =
H_2C——$C(C_6H_5)\cdot NH\cdot NH_2$
$C_6H_5\cdot C:N\cdot NH$.

5-Hydrazino-3-phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-Δ^2-pyrazolin(?) $C_{15}H_{15}O_2N_5$ =
H_2C——$C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot NH\cdot NH_2$
$C_6H_5\cdot C:N\cdot NH$ (?). *B.* Wurde einmal bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Phenyl-[β-chlor-α-oxy-β-(3-nitro-phenyl)-äthyl]-keton (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 575) in Alkohol erhalten (Bodforss, *B.* **51**, 207, 209). — Gelbe Nadeln. F: 165°. Schwer löslich in Alkohol.

2. {α-Phenyl-β-[5-phenyl-Δ^2-pyrazolinyl-(3)]-äthyl}-hydrazin
$C_{17}H_{20}N_4$ = $H_2N\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C:N\cdot NH$ (ring: H_2C——$CH\cdot C_6H_5$).

N.N'-Bis-{α-phenyl-β-[5-phenyl-Δ^2-pyrazolinyl-(3)]-äthyl}-hydrazin $C_{34}H_{36}N_6$ =
$C_6H_5\cdot HC$——CH_2 H_2C——$CH\cdot C_6H_5$
$HN\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C:N\cdot NH$. *B.* Aus Dibenzalaceton durch Einw. von 2 Mol Hydrazinhydrat in ätherisch-alkoholischer Lösung unter starker Kühlung (Kishner, Ж. **47**, 1819; *C.* **1916** II, 318). — Nadeln. F: 55—60°. Zerfließt an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(3), 5-Phenyl-3-β-phenäthyl-Δ^2-pyrazolin und 5-Phenyl-3-styryl-Δ^2-pyrazolin. Beim Eindampfen mit Salzsäure erhält man Hydrazinhydrochlorid und das Hydrochlorid des 5-Phenyl-3-styryl-Δ^2-pyrazolins.

IX. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus R.N:NH ableitbar sind.)

A. Mono-azo-derivate der Stammkerne.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-2}N_4 = N_2C_nH_{2n-3} \cdot N:NH$.

1. Verbindungen $C_3H_4N_4$.

1. *[Imidazyl-(2)]-diimid* $C_3H_4N_4$ = HC—N≻C·N:NH / HC·NH (ring: $\overset{HC\text{—}N}{\underset{HC\cdot NH}{\|}}\!\!>\!C\cdot N:NH$).

2-Benzolazo-imidazol $C_9H_8N_4$ = $\overset{HC\text{—}N}{\underset{HC\cdot NH}{\|}}\!\!>\!C\cdot N:N\cdot C_6H_5$. Vgl. 2-Phenylhydrazono-imidazolenin, S. 230.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 2⟩-imidazol $C_9H_7N_4Br$ = $\overset{HC\text{—}N}{\underset{HC\cdot NH}{\|}}\!\!>\!C\cdot N:N\cdot C_6H_4Br$. Vgl. 2-[4-Brom-phenylhydrazono]-imidazolenin, S. 230.

2. *[Imidazyl-(4 bezw. 5)]-diimid* $C_3H_4N_4$ = $\overset{HN:N\cdot C\text{—}N}{\underset{HC\cdot NH}{\|}}\!\!>\!CH$ bezw. $\overset{HN:N\cdot C\cdot NH}{\underset{HC\text{—}N}{\|}}\!\!>\!CH$.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4 (bezw. 5)⟩-imidazol $C_9H_7N_4Br$ = $\overset{C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C\text{—}N}{\underset{HC\cdot NH}{\|}}\!\!>\!CH$ bezw. $\overset{C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C\cdot NH}{\underset{HC\text{—}N}{\|}}\!\!>\!CH$. Vgl. 4-[4-Brom-phenylhydrazono]-imidazolenin, S. 231.

2. Verbindungen $C_4H_6N_4$.

1. *[3 (bezw. 5)-Methyl-pyrazolyl-(4)]-diimid* $C_4H_6N_4$ = $\overset{HN:N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3}{\underset{HC\cdot NH\cdot N}{\|\qquad\quad\|}}$ bezw. $\overset{HN:N\cdot C\text{==}C\cdot CH_3}{\underset{HC:N\cdot NH}{|\qquad\quad|}}$.

4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}N_4$ = $\overset{C_6H_5\cdot N:N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3}{\underset{HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}{\|\qquad\qquad\|}}$ *(S. 537)*. Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit wäßrig-alkoholischer $Na_2S_2O_4$-Lösung 1-Phenyl-4-amino-5-anilino-3-methyl-pyrazol (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 260). Bei der Einw. von Zinnchlorür und konzentrierter wäßriger Salzsäure entsteht 1-Phenyl-4-[4-amino-anilino]-3-methyl-pyrazol (M., SCH., *A.* **407**, 270).

[1-Phenyl-3-methyl-pyrazol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{16}ON_4$ = $\overset{HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3}{\underset{HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}{\|\qquad\qquad\|}}$. *B.* Aus diazotiertem 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol beim Behandeln mit alkal. β-Naphthol-Lösung (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 251). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin. Schwer löslich in konz. Salzsäure.

1.1′-Diphenyl-3.3′-dimethyl-[4.4′-azopyrazol] $C_{20}H_{18}N_6$ =
$CH_3 \cdot C$———$C \cdot N:N \cdot C$———$C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \quad HC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol oder besser aus dem Chlorid des 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-2.3-dimethyl-pyrazolium-hydroxyds beim Erhitzen mit Alkohol und Äther im Rohr auf 150° (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 236, 255, 256). Aus 1.1′-Diphenyl-3.3′-dimethyl-[4.4′-hydrazopyrazol] beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (M., SCH., *A.* **407**, 257). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 259—260°. Ist bei ca. 440° fast unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Alkohol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Benzol, Äther und Eisessig, löslich in Chloroform, ziemlich leicht löslich in heißem Xylol und Nitrobenzol. Unlöslich in verdünnten und konzentrierten Säuren. Die Lösung in Äther fluoresciert gelbgrün. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei Gegenwart von Eisessig im Rohr auf 150—160° 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol.

1.1′-Bis-[4(?)-chlor-phenyl]-3.3′-dimethyl-[4.4′-azopyrazol] $C_{20}H_{16}N_6Cl_2$ =
$CH_3 \cdot C$———$C \cdot N:N \cdot C$———$C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot CH \quad HC \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot N$. *B.* Aus 1.1′-Diphenyl-3.3′-dimethyl-[4.4′-azopyrazol] beim Einleiten von Chlor in die heiße Eisessig-Lösung (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 258). — Gelbe Nadeln. F: 325°. Sublimiert bei höherer Temperatur unverändert. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

1.1′-Bis-[4(?)-brom-phenyl]-3.3′-dimethyl-[4.4′-azopyrazol] $C_{20}H_{16}N_6Br_2$ =
$CH_3 \cdot C$———$C \cdot N:N \cdot C$———$C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_4Br) \cdot CH \quad HC \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N$. *B.* Aus 1.1′-Diphenyl-3.3′-dimethyl-[4.4′-azopyrazol] beim Behandeln mit Brom in heißem Eisessig (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 259). — Gelbe Nadeln. F: 352°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

4-Benzolazo-1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{13}N_4Cl$ =
$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C$———$C \cdot CH_3$
$ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ (*S. 538*). Zur Bildung aus 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazol vgl. MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 260.

[1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{15}ON_4Cl$ =
$HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C$———$C \cdot CH_3$
$ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Aus diazotiertem 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol beim Behandeln mit alkal. β-Naphthol-Lösung (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 287). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 199°. Löslich in Eisessig und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Natronlauge.

1.1′-Diphenyl-5-chlor-3.3′-dimethyl-[4.4′-azopyrazol] $C_{20}H_{17}N_6Cl$ =
$CH_3 \cdot C$———$C \cdot N:N \cdot C$———$C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot CCl \quad HC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Aus [1-Phenyl-3-methyl-pyrazol]-⟨4azo4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (S. 725) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 150° (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 253). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 157°. Löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol. Gibt beim Kochen mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 1.1′-Diphenyl-3.3′-dimethyl-[4.4′-hydrazopyrazol].

1.1′-Diphenyl-5.5′-dichlor-3.3′-dimethyl-[4.4′-azopyrazol] $C_{20}H_{16}N_6Cl_2$ =
$CH_3 \cdot C$———$C \cdot N:N \cdot C$———$C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot CCl \quad ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Aus [1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol]-⟨4azo4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (S. 725) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 140° (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 288); besser aus dem Chlorid des 1.1′-Diphenyl-5.5′-dichlor-3.3′-dimethyl-[4.4′-azopyrazol]-hydroxymethylats-(2) (s. u.) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (M., B.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 226°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, löslich in Toluol, leichter löslich in Xylol. Unlöslich in Alkalilaugen.

1.1′-Diphenyl-5.5′-dichlor-3.3′-dimethyl-[4.4′-azopyrazol]-hydroxymethylat-(2)
$C_{21}H_{20}ON_6Cl_2$ = $CH_3 \cdot C$———$C \cdot N:N \cdot C$———$C \cdot CH_3$
$(HO)(CH_3)N \cdot N(C_6H_5) \cdot CCl \quad ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. — **Chlorid** $C_{21}H_{19}Cl_2N_6 \cdot Cl$.
B. Aus [1-Phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-hydrazin (S. 322) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 150° (MICHAELIS,

BRESSEL, *A.* **407**, 288). Gelbe Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 220°. Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther.

2. ***[3-(bezw. 5)-Methyl-pyrazolyl-(5 bezw. 3)]-diimid*** $C_4H_6N_4$ =
$$\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot CH_3\\ HN{:}N\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}\ \text{bezw.}\ \begin{array}{l}HC{=\!=}C\cdot CH_3\\ HN{:}N\cdot C{:}N\cdot NH\end{array}.$$

[1-Phenyl-3-methyl-pyrazol]-⟨5 azo 4⟩-resorcin $C_{16}H_{14}O_2N_4$ =
$$\begin{array}{l}\qquad\qquad\qquad HC\text{————}C\cdot CH_3\\ (HO)_2C_6H_3\cdot N{:}N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}.$$
B. Aus diazotiertem 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-pyrazol beim Behandeln mit alkal. Resorcin-Lösung (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 144). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 250°. Löslich in heißem Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester. Löst sich in Natronlauge mit roter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3. ***[4 (bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(2)]-diimid*** $C_4H_6N_4$ =
$$\begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{—}N\\ HC\cdot NH\end{array}\!\!>\!C\cdot N{:}NH\ \text{bezw.}\ \begin{array}{l}CH_3\cdot C\cdot NH\\ HC\text{—}N\end{array}\!\!>\!C\cdot N{:}NH.$$

2-Benzolazo-4(bezw. 5)-methyl-imidazol $C_{10}H_{10}N_4$ =
$$\begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{—}N\\ HC\cdot NH\end{array}\!\!>\!C\cdot N{:}N\cdot C_6H_5\ \text{bezw.}\ \begin{array}{l}CH_3\cdot C\cdot NH\\ HC\text{—}N\end{array}\!\!>\!C\cdot N{:}N\cdot C_6H_5.$$
Vgl. 2-Phenylhydrazono-4-methyl-imidazolenin, S. 232.

4. ***[4 (bezw. 5)-Methyl-imidazyl-(5 bezw. 4)]-diimid*** $C_4H_6N_4$ =
$$\begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{—}N\\ HN{:}N\cdot C\cdot NH\end{array}\!\!>\!CH\ \text{bezw.}\ \begin{array}{l}CH_3\cdot C\cdot NH\\ HN{:}N\cdot C\text{—}N\end{array}\!\!>\!CH.$$

5 (bezw. 4)-Benzolazo-4 (bezw. 5)-methyl-imidazol $C_{10}H_{10}N_4$ =
$$\begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{—}N\\ C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C\cdot NH\end{array}\!\!>\!CH\ \text{bezw.}\ \begin{array}{l}CH_3\cdot C\cdot NH\\ C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C\text{—}N\end{array}\!\!>\!CH.$$
Vgl. 5-Phenylhydrazono-4-methyl-imidazolenin, S. 232.

3. Verbindungen $C_5H_8N_4$.

1. ***[3.4 (bezw. 4.5)-Dimethyl-pyrazolyl-(5 bezw. 3)]-diimid*** $C_5H_8N_4$ =
$$\begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\\ HN{:}N\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}\ \text{bezw.}\ \begin{array}{l}CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3\\ HN{:}N\cdot C{:}N\cdot NH\end{array}.$$

[1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazol]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{21}H_{18}ON_4$ =
$$\begin{array}{l}\qquad\qquad\qquad CH_3\cdot C\text{————}C\cdot CH_3\\ HO\cdot C_{10}H_6\cdot N{:}N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}.$$
B. Aus diazotiertem 1-Phenyl-5-amino-3.4-dimethyl-pyrazol beim Behandeln mit alkal. β-Naphthol-Lösung bei 0° (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 522). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Unlöslich in kalter Natronlauge und verd. Mineralsäuren, schwer löslich in siedender verdünnter Natronlauge mit roter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Orangegelb umschlägt. Löslich in konz. Salzsäure mit tiefroter, in Eisessig mit gelbroter Farbe.

2. ***[3.5-Dimethyl-pyrazolyl-(4)]-diimid*** $C_5H_8N_4$ =
$$\begin{array}{l}HN{:}N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}.$$

4-Benzolazo-1-phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{17}H_{16}N_4$ =
$$\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C\text{————}C\cdot CH_3\\ \qquad\quad CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$$
(S. 540). *B.* Aus Benzolazo-acetylacetonamin oder Benzolazo-acetylaceton-monophenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 48) beim Kochen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung oder beim Erhitzen mit freiem Phenylhydrazin auf 130° (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 89). — F: 62°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-(4-nitro-phenyl)-3.5-dimethyl-pyrazol] $C_{17}H_{14}O_4N_6$ =
$$\begin{array}{l}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C\text{————————}C\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\quad CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}.$$
B. Aus Dichlor-acetylaceton beim Behandeln mit 2 Mol salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **50**, 951). Aus [4-Nitro-benzolazo]-acetylaceton *(Hptw. Bd. XV, S. 474)* beim Kochen mit freiem 4-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig (v. AU., AU.). — Orangefarbene Nadeln (aus Aceton und Wasser). F: 236—238°. Leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln.

[3.5-Dimethyl-pyrazol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{15}H_{14}ON_4$ =
$HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C\cdot NH\cdot N$
. *B.* Aus den Diazoniumsalzen des 4-Amino-3.5-dimethyl-pyrazols und β-Naphthol (MORGAN, REILLY, *Soc.* **105**, 440). — Hellrote Krystalle (aus Alkohol). F: 251—252° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, Essigester und anderen leicht flüchtigen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Petroläther. Löslich in konz. Alkalilaugen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

[3.5-Dimethyl-pyrazol]-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{15}H_{15}N_5$ =
$H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot C\cdot NH\cdot N$
. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-pyrazol-diazoniumchlorid-(4) und β-Naphthylamin in verd. Alkohol (MORGAN, REILLY, *Soc.* **105**, 441). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 255—257° (Zers.). Sehr leicht löslich in Pyridin und Eisessig, löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4. **[3(bezw. 5)-Methyl-4-äthyl-pyrazolyl-(5 bezw. 3)]-diimid** $C_6H_{10}N_4$ =
$C_2H_5\cdot C$——$C\cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5\cdot C$══$C\cdot CH_3$
$HN:N\cdot C\cdot NH\cdot N$ $HN:N\cdot C:N\cdot NH$.

[1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazol]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{20}ON_4$ =
$C_2H_5\cdot C$————$C\cdot CH_3$
$HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus diazotiertem 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-äthyl-pyrazol beim Behandeln mit alkal. β-Naphthol-Lösung bei —4° (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 533). — Dunkelrote, grünglänzende Prismen (aus verd. Alkohol). F: 132°. Löslich in Eisessig mit gelbroter Farbe, unlöslich in Wasser, kalten verdünnten Alkalilaugen, Ammoniak und verd. Mineralsäuren. Löslich in siedender verdünnter Natronlauge mit orangeroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter, in konz. Salzsäure mit tiefroter Farbe.

5. **[3(bezw. 4)-Methyl-4-propyl-pyrazolyl-(5 bezw. 3)]-diimid** $C_7H_{12}N_4$ =
$C_2H_5\cdot CH_2\cdot C$——$C\cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C$══$C\cdot CH_3$
$HN:N\cdot C\cdot NH\cdot N$ $HN:N\cdot C:N\cdot NH$.

[1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazol]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{22}ON_4$ =
$C_2H_5\cdot CH_2\cdot C$————$C\cdot CH_3$
$HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus diazotiertem 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-propyl-pyrazol beim Behandeln mit alkal. β-Naphthol-Lösung bei —6° (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 537). — Dunkelrote, grünglänzende Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 134°. Löslich in Eisessig mit gelbroter Farbe. Unlöslich in Natronlauge, verd. Mineralsäuren und Ammoniak. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in konz. Salzsäure mit intensiv roter Farbe.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-10}N_4 = N_2C_nH_{2n-11}\cdot N:NH$.

1. Verbindungen $C_9H_8N_4$.

1. ***[3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazolyl-(5 bezw. 3)]-diimid*** $C_9H_8N_4$ =
HC——$C\cdot C_6H_5$ bezw. HC══$C\cdot C_6H_5$
$HN:N\cdot C\cdot NH\cdot N$ $HN:N\cdot C:N\cdot NH$.

[3-Phenyl-pyrazol]-⟨5 azo 4⟩-resorcin $C_{15}H_{12}O_2N_4$ =
HC——$C\cdot C_6H_5$
$(HO)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C\cdot NH\cdot N$
bezw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Diazoniumchlorid des 5-Amino-3-phenyl-pyrazolons beim Behandeln mit alkal. Resorcin-Lösung (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 9). — Rotgelb.

2. ***[2-Phenyl-imidazyl-(4 bezw. 5)]-diimid*** $C_9H_8N_4$ =
$HN:N\cdot C$—N
$HC\cdot NH$ $>C\cdot C_6H_5$
bezw. $HN:N\cdot C\cdot NH$
HC——N $>C\cdot C_6H_5$.

[4-Brom-benzol]-⟨1azo4(bezw.5)⟩-[2-phenyl-imidazol] $C_{15}H_{11}N_4Br$ = $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C$—N≫$C\cdot C_6H_5$ / HC—NH. Vgl. 4-[4-Brom-phenylhydrazono]-2-phenyl-imidazolenin, S. 261.

2. **[3(bezw. 5)-p-Tolyl-pyrazolyl-(5 bezw. 3)]-diimid** $C_{10}H_{10}N_4$ = HC——$C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / HN:N·C·NH·N bezw. HC=$C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / HN:N·C:N·NH.

[3-p-Tolyl-pyrazol]-⟨5azo1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{16}ON_4$ = HC——$C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Diazoniumchlorid des 5-Amino-3-p-tolyl-pyrazols beim Behandeln mit alkal. β-Naphthol-Lösung (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 4). — Gelbrote Nadeln (aus Xylol). F: 237°.

3. **[3(bezw. 5)-Methyl-4-benzyl-pyrazolyl-(5 bezw. 3)]-diimid** $C_{11}H_{12}N_4$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / HN:N·C·NH·N bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C$=$C\cdot CH_3$ / HN:N·C:N·NH.

[1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazol]-⟨5azo1⟩-naphthol-(2) $C_{27}H_{22}ON_4$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus diazotiertem 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-benzyl-pyrazol beim Behandeln mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MOHR, *J. pr.* [2] 90, 540). — Dunkelrote Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 162°. Löslich in Eisessig mit gelbroter Farbe; unlöslich in Natronlauge, Ammoniak und verd. Mineralsäuren. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter, in konz. Salzsäure mit roter Farbe.

B. Bis-azo-derivate der Stammkerne.

3.3'-Bis-[4-nitro-benzolazo]-diindolyl-(2.2') $C_{28}H_{18}O_4N_8$ = C_6H_4<$C(N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2)$/NH>C—C<$C(N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2)$/NH>$C_6H_4$. Vgl. Dehydroindigo-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], S. 390.

C. Azoderivate der Oxy-Verbindungen.

1. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$.

1. **Azoderivat des 3(bezw.5)-Oxy-pyrazols** $C_3H_4ON_2$.

4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-pyrazol $C_{15}H_{12}ON_4$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C$=$C\cdot OH$ / $HC:N\cdot N\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin, S. 312.

2. **Azoderivate des 5(bezw.3)-Oxy-3(bezw.5)-methyl-pyrazols** $C_4H_6ON_2$.

4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}ON_4$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. Vgl. hierzu 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin, S. 319.

4-Benzolazo-1-phenyl-5-methoxy-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}ON_4$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C$———$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Neben 1-Phenyl-5-oxo-4-[methylphenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyr-

azolin (S. 319) mit Dimethylsulfat und alkoh. Natronlauge oder mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (AUWERS, *A.* **378**, 242). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 78°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

4-Benzolazo-1-phenyl-5-benzoyloxy-3-methyl-pyrazol $C_{23}H_{18}O_2N_4$ =
$C_6H_5\cdot N:N\cdot C$ ——— $C\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-4.5-dioxo-3-methyl-pyrazolin mit salzsaurem α-Benzoyl-phenylhydrazin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (AUWERS, *A.* **378**, 237). Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (S. 319) mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge in Aceton unter Kühlung (AU., *A.* **378**, 232). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Blätter (aus Ligroin). F: 137° (AU., *A.* **378**, 231). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, heißem Alkohol und heißem Eisessig, schwerer in Petroläther und Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Anilin, Benzanilid und Rubazonsäure. Wird durch alkoh. Kalilauge leicht verseift.

b) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2$.

Azoderivate des Tetrahydroharmols $C_{12}H_{14}ON_2$.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-{6-methoxy-2′-methyl-1′.2′.5′.6′-tetrahydro-[pyridino-3′.4′:2.3-indol]}, [4-Nitro-benzolazo]-tetrahydroharmin $C_{19}H_{19}O_3N_5$, Formel I. *B.* Aus Tetrahydroharmin und 4-Nitro-benzoldiazoniumacetat in verd. Essigsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 963). — Schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 173—175° (Zers.). Löslich in siedendem Alkohol sowie in konz. Salzsäure und Schwefelsäure mit roter Farbe.

I. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot$ [Benzolring] —— C ⟨CH_2⟩ CH_2; $CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] NH — C — CH — NH; CH_3

II. $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot$ [Benzolring] —— C ⟨CH_2⟩ CH_2; $CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] NH — C — CH — $N\cdot R$; CH_3

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-{6-methoxy-2′-methyl-1′.2′.5′.6′-tetrahydro-[pyridino-3′.4′:2.3-indol]}, [4-Sulfo-benzolazo]-tetrahydroharmin $C_{19}H_{20}O_4N_4S$, Formel II (R = H). *B.* Aus Tetrahydroharmin und p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Essigsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 964). — Orangegelbe Prismen (aus Natronlauge durch Essigsäure gefällt). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in kalter Soda-Lösung. löslich in Natronlauge mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in Rot umschlägt. — Färbt Wolle und Seide aus essigsaurem Bad blaßgelb.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-{6-methoxy-1′.2′-dimethyl-1′.2′.5′.6′-tetrahydro-[pyridino-3′.4′:2.3-indol]}, [4-Sulfo-benzolazo]-methyltetrahydroharmin $C_{20}H_{22}O_4N_4S$, Formel II (R = CH_3). *B.* Aus N(Py)-Methyl-tetrahydroharmin und p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Essigsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 965). — Rotbraune Krystalle. Die alkal. Lösung ist gelb, die saure rot.

c) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}ON_2$.

Bis-benzolazo-harmalin $C_{25}H_{22}ON_6 = C_{13}H_{12}ON_2(N:N\cdot C_6H_5)_2$ und Derivate s. bei Harmalin, S. 119.

2. Azoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

Azoderivate des [5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinols $C_{19}H_{24}O_2N_2$.

a) *Azoderivate des Hydrocupreidins* $C_{19}H_{24}O_2N_2$.

Ch 5-Benzolazo-hydrocupreidin $C_{25}H_{28}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Hydrocupreidin und diazotiertem Anilin in verd. Natronlauge (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 2145). — Granatrote Krystalle (aus Alkohol). F: 183—185°. Ziemlich leicht löslich in Methanol,

$C_2H_5\cdot HC$ — CH — CH_2; CH_2; CH_2; H_2C — N — CH — $CH(OH)\cdot$ [Chinolinring mit OH, $C_6H_5\cdot N:N\cdot$, N]

Alkohol, Amylalkohol und Aceton, leicht in Chloroform und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe. — $C_{25}H_{28}O_2N_4 + 2HCl + 4H_2O$. Orangerote Tafeln. Zersetzt sich wasserfrei bei 220—221°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol, schwerer in Chloroform und Alkohol.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo Ch 5⟩-hydrocupreidin $C_{25}H_{27}O_4N_5 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2146). — Rote mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf zwischen 135° und 160°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol sowie in Methanol und Alkohol in der Siedehitze. Löslich in heißer verdünnter Natronlauge mit purpurroter, in verd. Salzsäure und konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

Ch 5-α-Naphthalinazo-hydrocupreidin $C_{29}H_{30}O_2N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2146). — Rote Nadeln (aus Amylalkohol). F: 132—140°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Aceton, schwer löslich in kaltem Methanol und Alkohol. Löslich in verd. Säuren und Alkalien mit roter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo Ch 5⟩-hydrocupreidin $C_{25}H_{28}O_5N_4S = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2147). — Orangerote Krystalle mit $5^1/_2$ H_2O (aus 50%igem Alkohol). Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 247°. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton. Löslich in verd. Soda-Lösung mit braunroter, in verd. Säuren sowie in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

b) ***Azoderivate des Hydrocupreins*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$.

Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein $C_{25}H_{28}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Hydrocuprein mit diazotiertem Anilin in verd. Natronlauge (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 2132). — Orangerot, amorph. Sintert von 85° an, F: ca. 130°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Säuren mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner, in verd. Alkalien mit kirschroter Farbe. — Beim Behandeln des Hydrochlorids mit Zinnchlorür in wäßr. Lösung bildet sich Ch 5-Amino-hydrocuprein. — $C_{25}H_{28}O_2N_4 + 2HCl + 4H_2O$. Dunkelrote Nadeln (aus verd. Salzsäure). Das wasserfreie Salz zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 181—183°. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Chloroform, schwer in heißem Aceton, fast unlöslich in Äther und Benzol.

$C_2H_5\cdot HC$—CH—CH_2
OH
CH_2
CH_2 $C_6H_5\cdot N{:}N\cdot$
H_2C—N—CH—CH(OH)· N

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{25}H_{27}O_4N_5 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2135). — Orangerote Tafeln (aus Alkohol). F: 150,5—151,5°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Methanol und Alkohol, leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. Löslich in siedender verdünnter Natronlauge mit tiefroter, in verd. Säuren sowie in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{25}H_{27}O_4N_5 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2136). — Braunrote Tafeln und Prismen (aus Butylalkohol). F: ca. 220° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, schwerer in siedendem Methanol, schwer in Alkohol und Aceton. Löslich in siedender verdünnter Natronlauge mit purpurroter, in verd. Säuren sowie in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

Ch 5-o-Toluolazo-hydrocuprein $C_{26}H_{30}O_2N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2133). — Rote, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 110° und 130°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, siedendem Methanol und Alkohol, schwerer in Aceton. Löslich in verd. Natronlauge mit kirschroter, in verd. Säuren sowie in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

Ch 5-m-Toluolazo-hydrocuprein $C_{26}H_{30}O_2N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2133). — Orangerot, amorph. Schmilzt zwischen 125° und 130°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Natronlauge mit roter Farbe. — $C_{26}H_{30}O_2N_4 + 2HCl + 1,5H_2O$. Rote, mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich wasserfrei bei ca. 195°. Sehr leicht löslich in Methanol, schwerer in Alkohol, schwer in Aceton und Chloroform in der Kälte; leicht löslich in Wasser mit orangeroter Farbe.

Ch 5-p-Toluolazo-hydrocuprein $C_{26}H_{30}O_2N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2134). —

Orangerote Blättchen (aus Amylalkohol). F: 202—205° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Methanol, Alkohol und Aceton in der Kälte, leicht in Chloroform und Toluol. Löslich in verd. Säuren mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit hellroter Farbe.

Ch 5-α-Naphthalinazo-hydrocuprein $C_{29}H_{30}O_2N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 2134). — Bronzeglänzende braune Tafeln (aus Alkohol). F: 146—149°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol und Benzol, löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther. Schwer löslich in heißer verdünnter Natronlauge, löslich in verd. Salzsäure mit roter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Ch 5-β-Naphthalinazo-hydrocuprein $C_{29}H_{30}O_2N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* 41, 2135). — Rote Nadeln (aus Amylalkohol). Zersetzt sich bei 240—244°. Löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. Unlöslich in verd. Natronlauge; löslich in verd. Salzsäure mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Anisol-⟨2 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{26}H_{30}O_3N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* 41, 2139). — Dunkelrot, amorph. Schmilzt zwischen 120° und 160°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Äther. Löslich in verd. Natronlauge mit kirschroter, in verd. Säuren mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

Phenetol-⟨2 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{27}H_{32}O_3N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* 41, 2140). — Rot, amorph. Sintert bei 100°, schmilzt zwischen 110° und 140°. Schwer löslich in verd. Natronlauge, löslich in verd. Salzsäure mit hellroter, in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

Anisol-⟨3 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{26}H_{30}O_3N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* 41, 2139). — Dunkelrote, goldglänzende Krystalle (aus Butylalkohol). F: 188—190° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, schwer in Methanol, Alkohol und Aceton. Löslich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit kirschroter, in verd. Säuren mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

Phenetol-⟨3 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{27}H_{32}O_3N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* 41, 2140). — Orangerotes Pulver. Schmilzt zwischen 90° und 125°. Ziemlich schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Salzsäure mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

Phenol-⟨4 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{25}H_{28}O_3N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von [1-Benzoyloxy-benzol]-⟨4 azo Ch 5⟩-hydrocuprein mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 2138). — Braune mikroskopische Nadeln mit $^1/_2$ Mol Butylalkohol (aus Butylalkohol). Verliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck über konz. Schwefelsäure bei 100° und schmilzt dann bei 150—160° (Zers.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol mit braunroter, schwerer in Aceton mit hellroter Farbe. Löslich in verd. Natronlauge mit kirschroter, in verd. Salzsäure mit hellroter, in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. — Dihydrochlorid. Rote Nadeln.

Anisol-⟨4 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{26}H_{30}O_3N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 2140). — Rote Tafeln (aus Amylalkohol). F: 213—215° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, heißem Benzol und Amylalkohol, schwerer in anderen organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in verd. Natronlauge, löslich in verd. Salzsäure mit hellroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe und Fluorescenz.

Phenetol-⟨4 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{27}H_{32}O_3N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* 41, 2141). — Schwarze, anscheinend wasserhaltige Krystalle (aus verd. Alkohol). Verwittert an der Luft. F: 156—161° (bei langsamem Erhitzen). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Löslich in heißer verdünnter Natronlauge und verd. Salzsäure mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und rotvioletter Fluorescenz.

[1-Benzoyloxy-benzol]-⟨4 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{32}H_{32}O_4N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* 41, 2139). — $C_{32}H_{32}O_4N_4 + 2HCl + 2{,}5H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 185—195° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwerer in Alkohol

und Chloroform, schwer in siedendem Aceton. Löslich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Phenoxyessigsäure - ⟨4 azo Ch 5⟩ - hydrocuprein $C_{27}H_{30}O_5N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog Ch 5 - Benzolazo - hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2143). — Rote Nadeln mit 4 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 199—200° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Methanol und Alkohol. Löslich in verd. Soda-Lösung oder Natronlauge mit purpurroter, in verd. Salzsäure mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

[1.2 - Dimethoxy - benzol] - ⟨4 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{27}H_{32}O_4N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2141). — Rot, amorph. Schmilzt zwischen 110° und 180°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin. Löslich in verd. Alkalien und Säuren mit roter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

[2 - Methoxy - 1 - äthoxy - benzol] - ⟨4 azo Ch 5⟩ - hydrocuprein $C_{28}H_{34}O_4N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (Heidelberger, Jacobs, *Am. Soc.* **41**, 2142). — Rotes Pulver. Schmilzt zwischen 100° und 135°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Löslich in verd. Alkalien und Säuren mit roter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

[1 - Methoxy - 2 - äthoxy - benzol] - ⟨4 azo Ch 5⟩ - hydrocuprein $C_{28}H_{34}O_4N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2142). — Rot, amorph. Schmilzt zwischen 75° und 120°. Löslich in Äther und Ligroin, leichter löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Säuren mit roter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Benzamid - ⟨3 azo Ch 5⟩ - hydrocuprein $C_{26}H_{29}O_3N_5 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2143). — Amorph. Schmilzt zwischen 160° und 195° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform, Benzol und Aceton. Löslich in verd. Natronlauge mit kirschroter Farbe. — Dihydrochlorid. Orangerote, mikroskopische Nadeln.

[3.4 - Dimethoxy - benzoesäure] - ⟨6 azo Ch 5⟩ - hydrocuprein $C_{28}H_{32}O_6N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (Heidelberger, Jacobs, *Am. Soc.* **41**, 2142). — Dunkelbraunes Pulver. F: 236° (Zers.) (bei raschem Erhitzen). Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Natronlauge und Salzsäure mit roter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

[Benzol - sulfonsäure - (1) - amid] - ⟨3 azo Ch 5⟩ - hydrocuprein $C_{25}H_{29}O_4N_5S = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2145). — Orangebraun, amorph. Schmilzt zwischen 170° und 190°. Löslich in verd. Natronlauge mit kirschroter, in verd. Säuren und in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo Ch 5⟩ - hydrocuprein $C_{25}H_{28}O_5N_4S = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (Heidelberger, Jacobs, *Am. Soc.* **41**, 2144; Giemsa, Halberkann, *B.* **52**, 920). — Rote Prismen mit 3 H_2O (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 252° (Zers.) (bei raschem Erhitzen) (Hei., J.). Ziemlich leicht löslich in Methanol, schwerer in Alkohol und Chloroform, schwer in siedendem Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (Hei., J.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und alkoh. Ammoniak oder beim Behandeln mit $Na_2S_2O_4$ in sodaalkalischer Lösung Ch5-Amino-hydrocuprein (G., Ha.). — $NaC_{25}H_{27}O_5N_4S$. Rote Prismen (aus Wasser). Krystallisiert nach Hei., J. mit 3,5 H_2O, nach G., Ha. mit 4 H_2O; das bei 120° entwässerte Salz nimmt an der Luft 3 H_2O wieder auf (G., Ha.). Löslich in Wasser mit braunroter Farbe (Hei., J.).

[Benzol - sulfonsäure - (1) - amid] - ⟨4 azo Ch 5⟩ - hydrocuprein $C_{25}H_{29}O_4N_5S = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (Heidelberger, Jacobs, *Am. Soc.* **41**, 2145). — Orangebraun, amorph. Schmilzt zwischen 155° und 190°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Löslich in verd. Natronlauge mit kirschroter, in verd. Säuren mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe.

Acetanilid - ⟨3 azo Ch 5⟩ - hydrocuprein $C_{27}H_{31}O_3N_5 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot[C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog Ch 5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* **41**, 2136). — Grünglänzendes, braunes amorphes Pulver. Schmilzt zwischen 155° und 180°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Methanol und Alkohol mit tiefroter Farbe,

ziemlich schwer löslich in Aceton. Löslich in verd. Natronlauge und Salzsäure mit tiefroter, in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

[1-Ureido-benzol]-⟨3 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{26}H_{30}O_3N_6 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog Ch5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* 41, 2136). — Orangefarben, amorph. Schmilzt und zersetzt sich zwischen 165° und 185°. Löslich in Methanol und Alkohol, schwerer löslich in Aceton und Chloroform, sehr schwer in siedendem Wasser. Löslich in verd. Natronlauge mit kirschroter, in verd. Salzsäure mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe.

Anilin-⟨4 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{25}H_{29}O_2N_5 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen der nachfolgenden Verbindung mit Salzsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 2137). — Rotbraun, amorph. F: 155—165°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in kaltem Benzol, löslich in kaltem Wasser mit roter, in heißem mit rotbrauner Farbe. Löslich in verd. Salzsäure und in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe.

Acetanilid-⟨4 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{27}H_{31}O_3N_5 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog Ch5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* 41, 2137). — Braune, mikroskopische Krystalle mit 1,5 H_2O (aus verd. Methanol). Schmilzt wasserfrei bei 158—162°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol. Löslich in verd. Natronlauge mit purpurroter, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

[1-Ureido-benzol]-⟨4 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{26}H_{30}O_3N_6 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog Ch5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* 41, 2138). — Braune Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 190°. Ziemlich schwer löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton. Löslich in verd. Alkalien mit purpurroter, in verd. Säuren und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo Ch 5⟩-hydrocuprein] $C_{50}H_{54}O_4N_8 = [NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Aus Hydrocuprein und diazotiertem Benzidin in verd. Natronlauge (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 2135). — Rotbraunes, undeutlich krystallines Pulver (aus wäßr. Pyridin). Schmilzt oberhalb 204°, zersetzt sich bei 220°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther. Schwer löslich in siedender verdünnter Natronlauge mit roter Farbe, löslich in verd. Säuren mit purpurroter, in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe.

[1.2-Methylendioxy-benzol]-⟨4 azo Ch 5⟩-hydrocuprein $C_{26}H_{28}O_4N_4 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$. *B.* Analog Ch5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* 41, 2141). — Braune, mikroskopische Krystalle (aus Aceton). F: 177—184° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Methanol, Alkohol, Aceton und Benzol in der Kälte. Löslich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und in verd. Säuren mit roter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Chinolin-⟨6 azo Ch5⟩-hydrocuprein $C_{28}H_{28}O_2N_5 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot [C_9H_4N](OH)\cdot N:N\cdot C_9H_6N$. *B.* Analog Ch5-Benzolazo-hydrocuprein (H., J., *Am. Soc.* 41, 2145). — Goldglänzende rote Tafeln (aus Amylalkohol). F: 232—234° (Zers.) (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Chloroform und siedendem Amylalkohol, ziemlich schwer in siedendem Alkohol, Aceton und Benzol. Löslich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit roter, in verd. Säuren und in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

b) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$.

1. Azoderivat des 5.7-Dioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridins $C_{12}H_8O_2N_2$.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 8⟩-[5.7-dioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin] $C_{18}H_{11}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (S. 162) und diazotiertem 4-Nitro-anilin in alkal. Lösung (NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* 52, 489). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 360° (Zers.). Löslich in Nitrobenzol, Pyridin und Chinolin, unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe.

OH
N
N
·OH
$N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

2. Azoderivate des Cupreins $C_{19}H_{22}O_2N_2$.

Ch 5 - Benzolazo - cuprein $C_{25}H_{26}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cuprein und diazotiertem Anilin in sodaalkalischer Lösung (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **52**, 909). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol), die am Licht rot, später violett werden. F: 129° bis 130°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln mit roter bis braunroter Farbe. Löslich in Säuren und mit violettroter Farbe in Alkalien; unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure ist orangegelb und wird allmählich orangerot. — Liefert beim Behandeln mit $Na_2S_2O_4$ in sodaalkalischer Lösung Ch5-Amino-cuprein (S. 669).

$CH_2:CH \cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH \cdot CH(OH) \cdot$ [Chinolinrest mit OH und $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$]

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo Ch 5⟩ - cuprein $C_{25}H_{26}O_5N_4S = NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(OH) \cdot [C_9H_4N](OH) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Cuprein und diazotierter Sulfanilsäure in sodaalkalischer Lösung (GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **52**, 910). — Rote Nadeln mit 3 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich wasserfrei bei 257°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Wasser und Aceton, sehr schwer in Benzol und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in Säuren und mit dunkelbraunroter Farbe in Alkalien. Die alkal. Lösung verharzt allmählich. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak oder beim Behandeln mit $Na_2S_2O_4$ in sodaalkalischer Lösung Ch5-Amino-cuprein. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — $NaC_{25}H_{25}O_5N_4S + 6H_2O$. Rubinrote Würfel, Säulen oder Tafeln. F: 212° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform, schwer in Essigester, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

D. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.

Azoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$.

Azoderivate des 3(bezw.5)-Methyl-pyrazolons-(5 bezw. 3) $C_4H_6ON_2$.

4 - Benzolazo - 1 - o - tolyl - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5) - imid $C_{18}H_{19}N_5$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C═══C \cdot CH_3$ / $HN:C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 1-o-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid (S. 205) (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 157). — Gelbbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Säuren.

4 - Benzolazo - 1 - p - tolyl - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5) - imid $C_{18}H_{19}N_5$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C═══C \cdot CH_3$ / $HN:C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Iminopyrin). *B.* Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid (S. 206) (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 159). — Gelbbraune Blättchen. F: 191°

4 - Benzolazo - 1 - [2 - carboxy - phenyl] - 5 - methyl - pyrazolon - (3) $C_{17}H_{14}O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C═══C \cdot CH_3$ / $OC \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) mit Benzoldiazoniumchlorid in Natronlauge unter Kühlung (MICHAELIS, *A.* **373**, 209). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol mit blutroter Farbe, unlöslich in Wasser, Benzol und Äther. Leicht löslich in Essigsäure und Alkalien.

[Antipyrin-4-azo]-methyläthylketon $C_{15}H_{18}O_2N_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot N:N \cdot C═══C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$. Vgl. Diacetyl-mono-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon], S. 301.

[Antipyrin - 4 - azo] - acetylaceton $C_{16}H_{18}O_3N_4$ = $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot N:N \cdot C═══C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$. Vgl. Pentantrion-(2.3.4)-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon]-(3), S. 302.

[Antipyrin-4-azo]-benzoylaceton $C_{21}H_{20}O_3N_4$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot C{=\!=\!=}C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$. Vgl. Methylphenyltriketon-ms-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon], S. 302.

[Antipyrin-4-azo]-acetessigsäureäthylester $C_{17}H_{20}O_4N_4$ =
$CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C{=\!=\!=}C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$. Vgl. $\alpha.\beta$-Dioxo-buttersäure-äthylester-α-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon], S. 302.

Antipyrin-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{21}H_{19}ON_5$ =
$H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C{=\!=\!=}C\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$. Vgl. Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyliden-(4)-hydrazon]-(1), S. 302.

[1-Phenyl-3-methyl-pyrazol]-⟨4 azo 4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]
$C_{20}H_{18}ON_6$ = $CH_3\cdot C{-\!-\!-}C\cdot N:N\cdot HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. Vgl. hierzu [1-Phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-hydrazin, S. 725.

b) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_2$.

1. Azoderivat des 2-Oxo-imidazolenins $C_3H_2ON_2$.

4.5-Bis-benzolazo-2-phenylhydrazono-imidazolenin bezw. **2.4.5-Tris-benzolazo-imidazol** $C_{21}H_{16}N_8$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\cdot C:N\\ C_6H_5\cdot N:N\cdot C:N\end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw.
$\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\cdot C{-\!-}N\\ C_6H_5\cdot N:N\cdot C\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 2-Benzolazo-imidazol (S. 230) bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Imidazol in sodaalkalischer Lösung (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 236). — Dunkelbraune Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 200° und 208°. 0,84 g lösen sich in 60 cm³ siedendem Alkohol. Löslich in Natronlauge, unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure. — Wird durch siedende verdünnte Salzsäure zersetzt.

2. Azoderivat des 2-Oxo-4-methyl-imidazolenins $C_4H_4ON_2$.

5-Benzolazo-2-phenylhydrazono-4-methyl-imidazolenin bezw. **2.5 (bezw. 2.4)-Bis-benzolazo-4 (bezw. 5)-methyl-imidazol** $C_{16}H_{14}N_6$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C:N\\ C_6H_5\cdot N:N\cdot C:N\end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$
bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C{-\!-}N\\ C_6H_5\cdot N:N\cdot C\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot N:N\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C\cdot NH\\ C_6H_5\cdot N:N\cdot C{-\!-}N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 2-Benzolazo-4(bezw. 5)-methyl-imidazol und 5(bezw. 4)-Benzolazo-4(bezw. 5)-methyl-imidazol (S. 232) beim Behandeln von 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol mit Benzoldiazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung (FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115**, 250). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol), Würfel (aus Essigester). F: 206° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Äther und Benzol. Löslich in verd. Natronlauge, sehr schwer löslich in verd. Salzsäure. — Wird durch siedende 10%ige Salzsäure zersetzt.

c) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}ON_2$.

[1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{27}H_{20}O_2N_4$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot C{-\!-\!-}C\cdot CH_3$
$HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus diazotiertem 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol (Hptw. Bd. XXIV, S. 400) und β-Naphthol in alkal. Lösung (MICHAELIS, ROJAHN, *B.* **50**, 753). — Rote, grünlich schillernde Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 164°. Löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser.

E. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 8⟩-[5.7-dioxy-4-oxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-1.6-naphthyridin] bezw. **[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 8⟩-[4.5.7-trioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin]** $C_{18}H_{11}O_5N_5$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 5.7-Dioxy-4-oxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (S. 507) und diazotiertem p-Nitranilin in alkal. Lösung (NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 211). — Bronzegelbe, mikroskopische Krystalle (aus Eisessig), orangegelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 336°. Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, sehr schwer in Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. Gibt mit Alkalien eine rote Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

I. (CO, NH, N, OH, OH; $N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$) II. (N, N, OH, OH, OH; $N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$)

F. Azoderivate der Carbonsäuren.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[imidazol-dicarbonsäure-(4.5)] $C_{11}H_8O_7N_4S$ = $HO_2C\cdot C$—N$\gt$C·N:N·$C_6H_4\cdot SO_3H$ / $HO_2C\cdot C\cdot NH$. Vgl. 2-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-imidazolenin-dicarbonsäure-(4.5), S. 595.

G. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[1-(4-sulfo-phenyl)-5-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)] (Tartrazinsäure) $C_{16}H_{12}O_9N_4S_2$ = $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$———$C\cdot CO_2H$ / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot SO_3H)\cdot N$. Vgl. 1-[4-Sulfo-phenyl]-5-oxo-4-[4-sulfo-phenylhydrazono]-pyrazolin-carbonsäure-(3), S. 583.

[4-Arylazo-5(bezw. 3)-oxy-pyrazolyl-(3 bezw. 5)]-essigsäuren $ArN:N\cdot C$——$C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $HO\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. $ArN:N\cdot C$=$C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $HO\cdot C:N\cdot NH$ und Derivate vgl. S. 584, 585.

H. Azoderivate der Oxo-carbonsäuren.

1. Azoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

5-Benzolazo-1-phenyl-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{16}O_3N_4$ = $HC\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N$ / $C_6H_5\cdot N:N\cdot C$——CO——$N\cdot C_6H_5$ (S. 560). *B.* {Aus α.γ-Bis-benzolazo-glutaconsäure-diäthylester ..... (HENRICH, THOMAS, *B.* **40**, 4929)} sowie bei kurzem Kochen mit Methanol, Eisessig oder Pyridin (H., *A.* **376**, 136). — Braungelbe Nadeln. F: 161°. Schwer löslich in Äther, leicht in der Kälte in Aceton und Eisessig. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[1-(4-chlor-phenyl)-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester] $C_{19}H_{14}O_3N_4Cl_2$ = $HC\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N$ / $C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C$——CO——$N\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von γ-[4-Chlor-benzolazo]-α-[4-chlor-phenylhydrazono]-glutaconsäurediäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 223) mit Methanol, Alkohol oder Amylalkohol (HENRICH, *A.* **376**, 146). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[1-(2-brom-phenyl)-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester] $C_{19}H_{14}O_3N_4Br_2 = \begin{array}{l} \qquad\qquad HC\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N \\ C_6H_4Br\cdot N:N\cdot \overset{\|}{C} \text{——} CO \text{——} \overset{|}{N}\cdot C_6H_4Br \end{array}$. *B.* Beim Kochen von γ-[2-Brom-benzolazo]-α-[2-brom-phenylhydrazono]-glutaconsäurediäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 223) mit Alkohol (HENRICH, *A.* **376**, 148). — Dunkelbraune Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 166—167°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[1-(3-brom-phenyl)-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester] $C_{19}H_{14}O_3N_4Br_2 = \begin{array}{l} \qquad\qquad HC\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N \\ C_6H_4Br\cdot N:N\cdot \overset{\|}{C} \text{——} CO \text{——} \overset{|}{N}\cdot C_6H_4Br \end{array}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HENRICH, *A.* **376**, 147). — Hellbraune, mikroskopische Nadeln. F: 149°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[1-(4-brom-phenyl)-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester] $C_{19}H_{14}O_3N_4Br_2 = \begin{array}{l} \qquad\qquad HC\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N \\ C_6H_4Br\cdot N:N\cdot \overset{\|}{C} \text{——} CO \text{——} \overset{|}{N}\cdot C_6H_4Br \end{array}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HENRICH, *A.* **376**, 149). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 229°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

5-o-Toluolazo-1-o-tolyl-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{21}H_{20}O_3N_4 = \begin{array}{l} \qquad\qquad HC\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot \overset{\|}{C} \text{——} CO \text{——} \overset{|}{N}\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von γ-o-Toluolazo-α-o-tolylhydrazono-glutaconsäurediäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 228) mit Alkohol (HENRICH, *A.* **376**, 138). — Dunkelbraune Nadeln. F: 152°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

5-p-Toluolazo-1-p-tolyl-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{21}H_{20}O_3N_4 = \begin{array}{l} \qquad\qquad HC\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot \overset{\|}{C} \text{——} CO \text{——} \overset{|}{N}\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von γ-p-Toluolazo-α-p-tolylhydrazono-glutaconsäurediäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 229) mit Alkohol oder anderen Lösungsmitteln (HENRICH, *A.* **376**, 139). — Hellbraune Nadeln. F: 157°. — Bei längerem Erhitzen der alkoh. Lösung entsteht eine gelbe, krystallisierte Verbindung.

m-Xylol-⟨4 azo 5⟩-[1-(2.4-dimethyl-phenyl)-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester] $C_{23}H_{24}O_3N_4 = \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad HC\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N \\ (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot \overset{\|}{C} \text{——} CO \text{——} \overset{|}{N}\cdot C_6H_3(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von γ-[2.4-Dimethyl-benzolazo]-α-[2.4-dimethyl-phenylhydrazono]-glutaconsäure-diäthylester (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 230) mit Alkohol oder besser mit Eisessig (HENRICH, *A.* **376**, 141). — Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und heißem Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

2. Azoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

1.3.1′.3′-Tetramethyl-[5.5′-azouracil]-dicarbonsäure-(4.4′)-diamid $C_{14}H_{18}O_6N_8 = OC\!\begin{array}{l} \diagup N(CH_3)\cdot C(CO\cdot NH_2)\diagdown \\ \diagdown N(CH_3) \text{————} CO \diagup \end{array}\!C\cdot N:N\cdot C\!\begin{array}{l} \diagup C(CO\cdot NH_2)\cdot N(CH_3)\diagdown \\ \diagdown CO \text{————} N(CH_3) \diagup \end{array}\!CO$ *(S. 560)*. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad 1.3-Dimethyl-5-amino-uracil-carbonsäure-(4) (S. 593) (BEYTHIEN, *A.* **389**, 229).

J. Azoderivate der Amine.

[1-Phenyl-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{27}H_{23}ON_5 = \begin{array}{l} HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C \text{————} C\cdot CH_3 \\ \quad C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-amino-5-methyl-anilino-3-methyl-pyrazol (S. 648) durch Diazotieren und nachfolgendes Kuppeln mit β-Naphthol (MICHAELIS, *A.* **385**, 30). — Tiefrote Blättchen (aus Alkohol). F: 173°.

[3 - Amino - 2 - methyl - phenazin - hydroxy - phenylat - (10)] - ⟨6 azo 1⟩ - naphthol - (2) (?) $C_{29}H_{23}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht beim Diazotieren von 10-Phenyl-3.6-diamino-2-methyl-phenaziniumchlorid (S. 656) und Kuppeln des entstandenen Diazoniumsalzes mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Schaposchnikow, Orlow, Ж. 42, 521; *C.* 1910 II, 481). — Chlorid. Bronzefarbenes Pulver. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen über Blau und Violett in Fuchsinrot übergeht. — Dichromat $(C_{29}H_{22}ON_5)_2Cr_2O_7$.

[Formel: HO·$C_{10}H_6$·N:N·(Phenazin-Gerüst mit ·CH_3, ·NH_2, N(HO)C_6H_5) (?)]

[3 - Amino - 7 - methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat - (10)] - ⟨6 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{33}H_{25}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht beim Diazotieren von 10-Phenyl-3.6-diamino-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumchlorid und Kuppeln des entstandenen Diazoniumsalzes mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Orlow, Ж. 42, 529; *C.* 1910 II, 481). — Löslich in Äther mit blauer Farbe und braunroter Fluorescenz, in Wasser mit rosa Farbe und orangeroter Fluorescenz. — Chlorid. Bronzefarbenes Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser mit violetter Farbe, sehr leicht in Alkohol und Eisessig mit violetter, in dünner Schicht blauer Farbe und rötlicher Fluorescenz. Unlöslich in konz. Salzsäure und Salpetersäure. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün und Blau in Violettrot übergeht. Färbt Baumwolle aus der Küpe blau. — Dichromat $(C_{33}H_{24}ON_5)_2Cr_2O_7$. Bronzefarbenes Pulver.

[Formel: H_2N·(Benzophenazin-Gerüst mit ·CH_3, ·N:N·$C_{10}H_6$·OH, N(HO)C_6H_5)]

K. Azoderivate der Amino-carbonsäuren.

β - [2.5 (bezw. 2.4) - Bis-(4-arsono - benzolazo)-imidazyl-(4 bezw. 5)] - alanin, Bis-[4 - arsono - benzolazo] - histidin $C_{18}H_{19}O_8N_7As_2$ =

$HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot C$—N≷$C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$ bezw.
$(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\cdot NH$

$HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$≷$C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$.
$(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$—N

B. Aus Histidin und diazotierter Arsanilsäure (Pauly, *H.* 94, 288). — Hellbraune, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Salzsäure mit gelbbrauner, in Alkalien mit roter Farbe. — Ist beständig gegen siedende Salzsäure. — Färbt Seide aus saurem Bade rotgelb.

X. Diazo-Verbindungen.

A. Diazoderivate der Stammkerne.

Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_4$.

1. **3 (bezw. 5) - Methyl - pyrazol - diazoniumhydroxyd - (4)** $C_4H_6ON_4$ = $\begin{matrix} HO\cdot N(\vdots N)\cdot C & —— & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ HC\cdot NH\cdot N & & \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot N(\vdots N)\cdot C & = & C\cdot CH_3 \\ | & & | \\ HC{:}N\cdot NH & & \end{matrix}$.

1 - Phenyl - 3 - methyl - pyrazol - diazoniumhydroxyd - (4) $C_{10}H_{10}ON_4$ = $\begin{matrix} HO\cdot N(\vdots N)\cdot C & —— & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N & & \end{matrix}$. — Chlorid $C_{10}H_9N_4\cdot Cl$. *B.* Durch Diazotieren von 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazol in salzsaurer Lösung (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **407**, 251). Sehr hygroskopische Blättchen (aus Alkohol beim Verdunsten). F: 101° (Zers.). Färbt sich an der Luft leicht rot.

1 - Phenyl - 5 - chlor - 3 - methyl - pyrazol - diazoniumhydroxyd - (4) $C_{10}H_9ON_4Cl$ = $\begin{matrix} HO\cdot N(\vdots N)\cdot C & —— & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N & & \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-4-amino-3-methyl-pyrazol durch Umsetzung des Monohydrochlorids mit 1 Mol Natriumnitrit in wäßr. Lösung oder durch Umsetzung mit Natriumnitrit in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure und Behandlung des entstandenen Chlorids mit Natronlauge (MICHAELIS, BRESSEL, *A.* **407**, 286). — Flockiger Niederschlag. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Zersetzt sich beim Aufbewahren. — Die Lösung des Chlorids wird beim Kochen nicht zersetzt. Das Chlorid gibt mit β-Naphthol in alkal. Lösung und mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Eisessig Azofarbstoffe.

2. **3.5 - Dimethyl - pyrazol - diazoniumhydroxyd - (4)** $C_5H_8ON_4$ = $\begin{matrix} HO\cdot N(\vdots N)\cdot C & —— & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot N & & \end{matrix}$. — Chlorid $C_5H_7N_4\cdot Cl$. *B.* Durch Behandlung von 4-Amino-3.5-dimethyl-pyrazol mit Äthylnitrit und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (MORGAN, REILLY, *Soc.* **105**, 439). Prismen. Zersetzt sich von 150—160° an und verpufft schwach bei 175°; der Rückstand ist bei 200° noch nicht völlig geschmolzen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methanol und Alkohol, schwer in Äthylacetat und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. — $C_5H_7N_4\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln. F: 90—95° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $2C_5H_7N_4\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 226—228°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

B. Diazoderivate der Oxo-Verbindungen.

1. Diazoderivate der Monooxo-Verbindungen.

1 - Phenyl - 2.3 - dimethyl - pyrazolon - (5) - diazoniumhydroxyd - (4), Antipyrin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{11}H_{12}O_2N_4$ = $\begin{matrix} HO\cdot N(\vdots N)\cdot C & = & C\cdot CH_3 \\ | & & | \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 & & \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin) *(S. 565)*. — Chlorid-hydrochlorid $2C_{11}H_{11}ON_4\cdot Cl + HCl$. *B.* Durch Behandlung von salzsaurem 4-Amino-antipyrin mit Äthylnitrit und alkoh Salzsäure (MORGAN, REILLY, *Soc.* **103**, 812). Fast farblose, hygroskopische Krystalle. Unlöslich in

Äther (M., R., *Soc.* **103**, 812). Sehr beständig in heißer wäßriger Lösung (M., R., *Soc.* **103**, 812). Verliert das Kupplungsvermögen beim Behandeln mit Silberoxyd in heißem Wasser, bei sukzessiver Behandlung mit Natronlauge und kalter verdünnter Essigsäure sowie bei Einw. von Kaliumcyanid in saurer Lösung (M., R., *Soc.* **103**, 812). Liefert bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol mit Acetylaceton [Antipyrin-4-azo]-acetylaceton (S. 302), mit Methylacetylaceton [Antipyrin-4-azo]-methyläthylketon (S. 301), mit Acetessigester [Antipyrin-4-azo]-acetessigsäureäthylester (S. 302) (M., R., *Soc.* **103**, 815). Gibt mit β-Naphthylamin in Alkohol Antipyrin-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (S. 302), mit Äthyl-β-naphthylamin in verd. Alkohol Antipyrin-⟨4 azo 1⟩-[N-äthyl-naphthylamin-(2)] (S. 302); reagiert nicht mit Dimethyl-β-naphthylamin (M., R., *Soc.* **103**, 814, 1500). — Verbindung des Dichromats mit Salzsäure $(C_{11}H_{11}ON_4)_2Cr_2O_7 + HCl$. Orangegelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen oder beim Schlagen (M., R., *Soc.* **103**, 813). Verliert beim Aufbewahren über Kaliumhydroxyd den größten Teil der Salzsäure. Gibt beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure auf 120° nur einen Teil des Diazo-Stickstoffs ab. — $C_{11}H_{11}ON_4 \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelb, krystallinisch. — $2C_{11}H_{11}ON_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelb, krystallinisch.

2. Diazoderivate der Dioxo-Verbindungen.

5-[4-Diazo-benzyl]-hydantoin $C_{10}H_{10}O_3N_4$ = HO·N(:N)·C₆H₄·CH₂·HC·NH>CO / OC·NH. — Äthylxanthogenat $C_{13}H_{14}O_3N_4S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot N(:N) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_3H_3O_2N_2$. *B.* Aus 5-[4-Amino-benzyl]-hydantoin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure und nachfolgendes Umsetzen mit Kaliumäthylxanthogenat (JOHNSON, BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **12**, 189). Gelber, voluminöser Niederschlag. Geht beim Aufbewahren langsam, beim Erhitzen auf 90° rasch in 5-[4-Äthylxanthogen-benzyl]-hydantoin über.

C. Diazoderivate der Amine.

2-Amino-phenazin-diazoniumchlorid-(7)-chlorphenylat-(9) $C_{18}H_{13}N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 567*). Gibt bei Einw. von Kaliumjodid-Lösung (nicht näher beschriebenes) 7-Jod-2-amino-phenazin-jodphenylat-(9) (GRANDMOUGIN, SMIROUS, *B.* **46**, 3429).

C₆H₅ Cl; Cl·N(:N)·; N; N; ·NH₂

XI. Azoxy-Verbindungen.

3.3'-Bis-{5'-oxy-7'-sulfo-[naphtho-1'.2':4.5-imidazyl-(2)]}-azoxybenzol $C_{34}H_{22}O_9N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von m.m'-Azoxybenzaldehyd mit 2 Mol 5.6-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (AGFA, D.R.P. 248383; *C.* **1912** II, 295; *Frdl.* **11**, 443). — Färbt Baumwolle gelblichgrau. Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: AGFA.

HO₃S; SO₃H; HO·; ·OH; N; NH; >C·C₆H₄·N₂O·C₆H₄·C<; N; NH

XII. Triazene.

Triazenoderivate der Stammkerne.

1-[1-Phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(5)]-3-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolinyliden-(5)]-triazen bezw. **1.3-Bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(5)]-triazen** $C_{20}H_{19}N_7$ =

$CH_3\cdot C$——CH_2 HC——$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C:N\cdot N:N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.

$CH_3\cdot C$——CH HC——$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot NH\cdot N:N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-pyrazol (S. 191) durch Behandlung mit weniger als 1 Mol Natriumnitrit in salzsaurer Lösung oder durch Behandlung mit 1 Mol Natriumnitrit in salzsaurer Lösung und nachfolgendes Zufügen von überschüssiger Natronlauge (MICHAELIS, SCHÄFER, *A.* **397**, 146). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 182°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Alkohol und Äther sowie in Salzsäure.

1-[1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolyl-(5)]-3-[1-phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolinyliden-(5)]-triazen bezw. **1.3-Bis-[1-phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolyl-(5)]-triazen** $C_{22}H_{23}N_7$ =

$CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH_3$ $CH_3\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C{=}N\cdot N:N$—$C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.

$CH_3\cdot C$——$C\cdot CH_3$ $CH_3\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot NH\cdot N:N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Man diazotiert 1 Mol 1-Phenyl-5-amino-3.4-dimethyl-pyrazol (S. 224) mit Natriumnitrit und Salzsäure, fügt nochmals 1 Mol 1-Phenyl-5-amino-3.4-dimethyl-pyrazol in salzsaurer Lösung zu und versetzt mit überschüssiger wäßriger Natriumacetat-Lösung (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 523, 525). — Mikroskopische, gelbe Blättchen und braune Nadeln (aus Alkohol), Täfelchen (aus Ligroin oder Benzol). F: 127° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Essigester. Löslich in starker Salzsäure mit gelber Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen blutrot.

1-[1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazolyl-(5)]-3-[1-phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazolinyliden-(5)]-triazen bezw. **1.3-Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazolyl-(5)]-triazen** $C_{24}H_{27}N_7$ =

$CH_3\cdot C$——$CH\cdot C_2H_5$ $C_2H_5\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C{=}N\cdot N:N$—$C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw.

$CH_3\cdot C$——$C\cdot C_2H_5$ $C_2H_5\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C$—$NH\cdot N:N$—$C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 533, 534). — Hellbraune Prismen (aus verd. Alkohol). F: 107° (Zers.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol unter Gasentwicklung.

1-[1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolyl-(5)]-3-[1-phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolinyliden-(5)]-triazen bezw. **1.3-Bis-[1-phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolyl-(5)]-triazen** $C_{34}H_{31}N_7$ =

$CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C{=}N$—$N{=}N$—$C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$

bezw. $CH_3\cdot C$——$C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C$——$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot C$—NH—$N{=}N$—$C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Durch Diazotieren von 1 Mol 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-benzyl-pyrazol (S. 259) in salzsaurer Lösung und Zusatz einer salzsauren Lösung von 1 Mol 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-benzyl-pyrazol (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 541). — Hellbraune Prismen (aus verd. Alkohol). F: 86°.

XIII. C-Arsen-Verbindungen.

1. Arsonsäuren[1].

A. Monoarsonsäuren.

1. Monoarsonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N_2As$.

1. **Benzimidazol-arsonsäure-(5bezw.6)** $C_7H_7O_3N_2As$, Formel I bezw. II *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-phenylarsonsäure (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 489) mit wasser-

I. $(HO)_2OAs\cdot$ [—N=CH—NH—] II. $(HO)_2OAs\cdot$ [—NH—CH=N—]

freier Ameisensäure (Baxter, Fargher, *Soc.* **115**, 1375). — Prismen (aus Wasser). Färbt sich oberhalb 250° dunkel, zersetzt sich bei 297° (korr.). — Gibt bei der Reduktion mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung bei Gegenwart von Magnesiumchlorid bei 60° 5.5'(bezw. 6.6')-Arseno-benzimidazol (S. 747).

2. Arsonsäuren $C_8H_9O_3N_2As$.

1. ***2-Methyl-benzimidazol-arsonsäure-(5 bezw. 6)*** $C_8H_9O_3N_2As$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Bis-acetamino-phenylarsonsäure (Ergw. Bd. XV/XVI,

III. $(HO)_2OAs\cdot$ [—N=C·CH₃—NH—] IV. $(HO)_2OAs\cdot$ [—NH—C·CH₃=N—]

S. 489) mit Wasser im Rohr auf 130° (Baxter, Fargher, *Soc.* **115**, 1377). — Nadeln mit $2^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). Gibt bei 110° $2H_2O$ leicht, den Rest nur schwer ab. Die wasserfreie Substanz färbt sich oberhalb 250° dunkel und zersetzt sich bei ca. 270° (korr.).

2. ***4(bezw.7)-Methyl-benzimidazol-arsonsäure-(6 bezw. 5)*** $C_8H_9O_3N_2As$, Formel V bezw. VI. *B.* Beim Kochen von 4.5-Diamino-3-methyl-phenylarsonsäure (Ergw.

V. CH_3; $(HO)_2OAs\cdot$ [—N=CH—NH—] VI. CH_3; $(HO)_2OAs\cdot$ [—NH—CH=N—]

Bd. XV/XVI, S. 490) mit wasserfreier Ameisensäure (Baxter, Fargher, *Soc.* **115**, 1378). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich oberhalb 280° dunkel; F: ca. 300° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Wasser.

3. 2.4(bezw.2.7)-Dimethyl-benzimidazol-arsonsäure-(6bezw.5) $C_9H_{11}O_3N_2As$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Durch Kochen von 4.5-Diamino-3-methyl-phenylarsonsäure

VII. CH_3; $(HO)_2OAs\cdot$ [—N=C·CH₃—NH—] VIII. CH_3; $(HO)_2OAs\cdot$ [—NH—C·CH₃=N—]

(Ergw. Bd. XV/XVI, S. 490) mit Eisessig (Baxter, Fargher, *Soc.* **115**, 1379). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

---

[1] Im *Hptw.* als Arsinsäuren bezeichnet. Zur Bezeichnung „Arsonsäuren" vgl. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 425 Anm.

2. Monoarsonsäuren $C_nH_{2n-27}O_3N_2As$.

1. **1.2;3.4-Dibenzo-phenazin-arsonsäure-(6)** $C_{20}H_{13}O_3N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 3.4-Diamino-phenylarsonsäure mit Phenanthrenchinon in Methanol + Eisessig in der Wärme (BERTHEIM, *B.* **44**, 3097). — Gelb, amorph. Schmilzt nicht bis 300°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Soda-Lösung mit hellgelber Farbe. Gibt mit konz. Schwefelsäure und mit Salpetersäure (D: 1,4) rotorangefarbene Lösungen, mit konz. Salzsäure eine unlösliche, rote Verbindung; fällt auf Zusatz von Wasser unverändert aus.

2. **5-Methyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin-arsonsäure-(7)** $C_{21}H_{15}O_3N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 4.5-Diamino-3-methyl-phenylarsonsäure mit Phenanthrenchinon in Eisessig (BAXTER, FARGHER, *Soc.* **115**, 1378). — Gelb, amorph. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Löslich in Soda-Lösung und in verd. Natronlauge. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine eosinrote Lösung, mit konz. Salpetersäure eine kirschrote Lösung, mit konz. Salzsäure eine unlösliche, rote Verbindung; die Färbungen verschwinden bei Zusatz von Wasser.

B. Oxo-arsonsäuren.

Benzimidazolon-arsonsäure-(5) $C_7H_7O_4N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 3.4-Diamino-phenylarsonsäure in Soda-Lösung mit einer Lösung von Phosgen in Toluol in der Kälte (BERTHEIM, *B.* **44**, 3097). — Prismen oder Tafeln. Verändert sich nicht bis 300°. Schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

C. Amino-arsonsäuren.

2-Dimethylamino-phenazin-arsonsäure-(6 oder 7) $C_{14}H_{14}O_3N_3As$, Formel I oder II. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 3-Nitro-4-azido-phenylarsonsäure (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 451) oder von 3.4-Dinitroso-phenylarsonsäure (Benzofuroxan-arsonsäure; Syst. No. 4657) mit Dimethylanilin (KARRER, *B.* **46**, 253, 254). — Blaue Flocken (aus Eisessig + Äther). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Wasser. Sehr leicht löslich in Essigsäure und Natronlauge, ziemlich schwer in Soda-Lösung.

I. II.

2-Dimethylamino-phenazin-arsonsäure-(5 oder 8) $C_{14}H_{14}O_3N_3As$, Formel III oder IV. *B.* Aus 2-Nitro-3-azido-phenylarsonsäure (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 451) bei vorsichtigem Erwärmen mit Dimethylanilin (KARRER, *B.* **46**, 254). — Rötlichblau. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Natronlauge.

III. IV. V.

2.3-Diamino-phenazin-arsonsäure-(6) $C_{12}H_{11}O_3N_4As$, Formel V. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-azido-phenylarsonsäure (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 451) mit o-Phenylendiamin in Eisessig (KARRER, *B.* **46**, 254). — Schmutziggelb. — Gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit in Essigsäure [(1.2.3-Triazolo)-4′.5′:2.3-phenazin]-arsonsäure-(6) (Syst. No. 4187). — **Acetat.** Ziegelrotes Pulver. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol. Ziemlich leicht löslich in verd. Salzsäure.

2.3-Bis-acetamino-phenazin-arsonsäure-(6) $C_{16}H_{15}O_5N_4As = N_2C_{12}H_5(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (KARRER, *B.* **46**, 254). — Gelbbraunes Pulver. Löslich in Alkalien.

2. Arsenoverbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus R·As:AsH ableitbar sind.)

5.5′(bezw. 6.6′)-Arsenobenzimidazol $C_{14}H_{10}N_4As_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erwärmen von Benzimidazol-arsonsäure-(5 bezw. 6) mit $Na_2S_2O_4$ bei Gegenwart von Magnesiumchlorid in verd. Natronlauge auf 60° in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (BAXTER, FARGHER, *Soc.* **115**, 1376). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Sehr schwer löslich in methylalkoholischer Salzsäure, ziemlich leicht in 50%iger Essigsäure. — $C_{14}H_{10}N_4As_2 + 2HCl + 2H_2O$. Gelbliches Pulver. Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Aceton und Äther. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer, gegen Methylorange neutral.

2.2′-Dimethyl-5.5′(bezw. 6.6′)-arsenobenzimidazol $C_{16}H_{14}N_4As_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 2-Methyl-benzimidazol-arsonsäure-(5 bezw. 6) (BAXTER, FARGHER, *Soc.* **115**, 1377). — $C_{16}H_{14}N_4As_2 + 2HCl + 3H_2O$. Gelbliches Pulver. Löslich in Wasser, fast unlöslich in Methanol, Alkohol, Äther und Aceton. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer, gegen Methylorange neutral.

4.4′(bezw. 7.7′)-Dimethyl-6.6′(bezw. 5.5′)-arsenobenzimidazol $C_{16}H_{14}N_4As_2$, Formel V bezw. VI. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen aus 4(bezw. 7)-Methyl-benzimidazol-arsonsäure-(6 bezw. 5) (BAXTER, FARGHER, *Soc.* **115**, 1379). — Gelbliches Pulver. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Eisessig. — $C_{16}H_{14}N_4As_2 + 2HCl + 2H_2O$. Gelbliches Pulver. Löslich in Wasser, unlöslich in Methanol, Alkohol, Äther und Aceton.

2.4.2′.4′(bezw. 2.7.2′.7′)-Tetramethyl-6.6′(bezw. 5.5′)-arsenobenzimidazol $C_{18}H_{18}N_4As_2$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen aus 2.4(bezw. 2.7)-Dimethyl-benzimidazol-arsonsäure-(6 bezw. 5) (BAXTER, FARGHER, *Soc.* **115**, 1379). — $C_{18}H_{18}N_4As_2 + 2HCl + 2H_2O$. Gelbliches Pulver. Löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

XIV. C-Quecksilber-Verbindungen.

1. Hydroxymercuri-derivate der Stammkerne.

1-Phenyl-5-chlor-4-hydroxymercuri-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_9ON_2ClHg$ = $\begin{array}{l}HO\cdot Hg\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ \quad ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Das Acetat entsteht bei der Einw. von Quecksilberacetat auf 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol in siedendem Methanol (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* 47, 2748). — Chlorid $ClHg\cdot C_{10}H_8N_2Cl$. Nadeln (aus Aceton). F: 165° (unkorr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther. — Acetat $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg\cdot C_{10}H_8N_2Cl$. Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt unscharf bei 123°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther. Gibt mit Schwefelammonium-Lösung in der Kälte kein Quecksilbersulfid.

2. Hydroxymercuri-derivate der Oxo-Verbindungen.

3 (bezw. 5) - [2.4 - Bis - hydroxymercuri - phenyl] - pyrazolon - (5 bezw. 3) $C_9H_8O_3N_2Hg_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{——}C\cdot C_6H_3(Hg\cdot OH)_2\\ OC\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. — Dichlorid $(ClHg)_2C_9H_6ON_2$. *B.* Aus dem Triacetat der nachfolgenden Verbindung beim Behandeln mit verd. Salzsäure (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* 47, 2747). Zersetzt sich von 240° an, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4 - Hydroxymercuri - 3 (bezw. 5) - [2.4-bis - hydroxymercuri - phenyl] - pyrazolon-(5 bezw. 3) $C_9H_8O_4N_2Hg_3$ = $\begin{array}{l}HO\cdot Hg\cdot HC\text{——}C\cdot C_6H_3(Hg\cdot OH)_2\\ OC\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. — Triacetat $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)_3C_9H_5ON_2$. *B.* Bei der Einw. von 3 Mol Quecksilberacetat auf 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazolon-(5 bezw. 3) in siedendem Methanol (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* 47, 2747). Nadeln (aus alkoholischer oder methylalkoholischer Essigsäure). Zersetzt sich von ca. 250° an. Liefert beim Behandeln mit verd. Salzsäure das Dichlorid der vorangehenden Verbindung. Gibt bei Einw. von Schwefelammonium-Lösung sofort Quecksilbersulfid.

1 - [2 (oder 4)-Hydroxymercuri-phenyl] - 3.4 - bis - hydroxymercuri - 4 - methoxy-3-methyl - pyrazolidon - (5) $C_{11}H_{14}O_5N_2Hg_3$ = $\begin{array}{l}(HO\cdot Hg)(CH_3\cdot O)C\text{————}C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot Hg\cdot OH)\cdot NH\end{array}$. — Triacetat $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)_3C_{11}H_{11}O_2N_2 + H_2O$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) durch Einw. von 3 Mol Quecksilberacetat in kaltem Methanol (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* 47, 2744). Krystalle (aus Methanol). F: 167° (unkorr.; schwache Zers.). Löslich in 10 Tln. Methanol, leicht löslich in Alkohol. Liefert beim Behandeln mit verd. Salzsäure das Dichlorid des 1-[2(oder 4)-Hydroxymercuri-phenyl]-3-hydroxymercuri-4-methoxy-3-methyl-pyrazolidons-(5) (S. 750). Gibt mit Schwefelammonium-Lösung Quecksilbersulfid.

1 - [2.4 - Bis - hydroxymercuri - phenyl] - 3.4 - bis - hydroxymercuri - 4 - methoxy-3 - methyl - pyrazolidon - (5) $C_{11}H_{14}O_6N_2Hg_4$ = $\begin{array}{l}(HO\cdot Hg)(CH_3\cdot O)C\text{————}C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH\\ OC\cdot N[C_6H_3(Hg\cdot OH)_2]\cdot NH\end{array}$. — Tetraacetat $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)_4C_{11}H_{10}O_2N_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und 4 Mol Quecksilberacetat in siedendem Methanol (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* 47, 2744). Krystallinisch. Zersetzt sich bei ca. 225° (unkorr.). Schwer löslich oder unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

1-[2.4-Bis-hydroxymercuri-phenyl]-3.4-bis-hydroxymercuri-4-methoxy-2.3-dimethyl-pyrazolidon-(5) $C_{12}H_{16}O_6N_2Hg_4$ =

$(HO\cdot Hg)(CH_3\cdot O)C$ ——————— $C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH$

$OC\cdot N[C_6H_3(Hg\cdot OH)_2]\cdot N\cdot CH_3$

. — Tetraacetat $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)_4C_{12}H_{12}O_2N_2$. *B.* Aus Antipyrin (S. 194) und 4 Mol Quecksilberacetat in siedendem Methanol (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* **47**, 2739). Krystalle. Sintert bei 200—205° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löst sich etwas in heißem Methanol und Alkohol, besonders in Gegenwart von etwas Essigsäure; ziemlich leicht löslich in warmer verdünnter Essigsäure. Sehr leicht löslich in wäßr. Ammoniak und in Äthylendiamin. Geht bei Einw. von verd. Salzsäure in das Trichlorid des 1-[2.4-Bis-hydroxymercuri-phenyl]-3-hydroxymercuri-4-methoxy-2.3-dimethyl-pyrazolidons-(5) (S. 750) über. Gibt mit Schwefelammonium-Lösung Quecksilbersulfid.

1-[2.4-Bis-hydroxymercuri-phenyl]-3.4-bis-hydroxymercuri-4-äthoxy-2.3-dimethyl-pyrazolidon-(5) $C_{13}H_{18}O_6N_2Hg_4$ =

$(HO\cdot Hg)(C_2H_5\cdot O)C$ ——————— $C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH$

$OC\cdot N[C_6H_3(Hg\cdot OH)_2]\cdot N\cdot CH_3$

. — Tetraacetat $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)_4C_{13}H_{14}O_2N_2 + H_2O$. *B.* Aus Antipyrin und 4 Mol Quecksilberacetat in siedendem Alkohol (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* 47, 2740). Nadeln. Gleicht der vorangehenden Verbindung.

2-Äthyl-1-[2.4-bis-hydroxymercuri-phenyl]-3.4-bis-hydroxymercuri-4-methoxy-3-methyl-pyrazolidon-(5) $C_{13}H_{18}O_6N_2Hg_4$ =

$(HO\cdot Hg)(CH_3\cdot O)C$ ——————— $C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH$

$OC\cdot N[C_6H_3(Hg\cdot OH)_2]\cdot N\cdot C_2H_5$

. — Tetraacetat $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)_4C_{13}H_{14}O_2N_2$. *B.* Aus 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und 4 Mol Quecksilberacetat in siedendem Methanol (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* **47**, 2741). Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; löslich in heißem mit Essigsäure angesäuertem Wasser, in Methanol und Alkohol; sehr leicht löslich in Ammoniak und in Äthylendiamin. Gibt beim Behandeln mit verd. Salzsäure das Trichlorid des 2-Äthyl-1-[2.4-bis-hydroxymercuri-phenyl]-3-hydroxymercuri-4-methoxy-3-methyl-pyrazolidons-(5) (S. 750).

1-[2.4.6-Tris-hydroxymercuri-phenyl]-4-brom-3-hydroxymercuri-4-oxy-2.3-dimethyl-pyrazolidon-(5) $C_{11}H_{13}O_6N_2BrHg_4$ =

$HO\cdot BrC$ ——————— $C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH$

$OC\cdot N[C_6H_2(Hg\cdot OH)_3]\cdot N\cdot CH_3$

. — Tetraacetat $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)_4C_{11}H_9O_2N_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-antipyrin (*Hptw. Bd. XXIV, S. 48*) mit 4 Mol Quecksilberacetat auf 160°; man löst die Schmelze in Alkohol und fällt mit Äther (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* **47**, 2745). Hygroskopisch. Zersetzt sich bei ca. 225°. Leicht löslich in kaltem Wasser, etwas schwerer in essigsäurehaltigem Alkohol oder Methanol. Gibt mit Schwefelammonium-Lösung erst beim Kochen Quecksilbersulfid. Liefert mit Natriumchlorid-Lösung ein unlösliches Chlorid.

2-Äthyl-1-[4.6(?)-bis-hydroxymercuri-2-methyl-phenyl]-3.4-bis-hydroxymercuri-4-methoxy-3-methyl-pyrazolidon-(5) $C_{14}H_{20}O_6N_2Hg_4$ =

$(HO\cdot Hg)(CH_3\cdot O)C$ ——————— $C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH$

$OC\cdot N[C_6H_2(CH_3)(Hg\cdot OH)_2]\cdot N\cdot C_2H_5$

. — Tetraacetat $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)_4C_{14}H_{16}O_2N_2$. *B.* Aus 2-Äthyl-1-o-tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und 4 Mol Quecksilberacetat in siedendem Methanol (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* **47**, 2742). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Geht bei Einw. von verd. Salzsäure in das Trichlorid des 2-Äthyl-1-[4.6(?)-bis-hydroxymercuri-2-methyl-phenyl]-3-hydroxymercuri-4-methoxy-3-methyl-pyrazolidons-(5) (S. 750) über. Gibt mit Schwefelammonium-Lösung sofort Quecksilbersulfid.

1-[2.5(?)-Bis-hydroxymercuri-4-methyl-phenyl]-3.4-bis-hydroxymercuri-4-methoxy-2.3-dimethyl-pyrazolidon-(5) $C_{13}H_{18}O_6N_2Hg_4$ =

$(HO\cdot Hg)(CH_3\cdot O)C$ ——————— $C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH$

$OC\cdot N[C_6H_2(CH_3)(Hg\cdot OH)_2]\cdot N\cdot CH_3$

. — Tetraacetat $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)_4C_{13}H_{14}O_2N_2$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) und 4 Mol Quecksilberacetat in siedendem Methanol (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* **47**, 2742). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Liefert bei Einw. von verd. Salzsäure das Trichlorid des 1-[2.5(?)-Bis-hydroxymercuri-4-methyl-phenyl]-3-hydroxymercuri-4-methoxy-2.3-dimethyl-pyrazolidons-(5) (S. 750). Gibt mit Schwefelammonium-Lösung sofort Quecksilbersulfid.

3. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-oxo-Verbindungen.

1-[2 (oder 4)-Hydroxymercuri-phenyl]-3-hydroxymercuri-4-methoxy-3-methyl-pyrazolidon-(5) $C_{11}H_{14}O_4N_2Hg_2$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot HC\text{——————}C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH \\ \quad OC\cdot N(C_6H_4\cdot Hg\cdot OH)\cdot NH \end{array}$$

. — Dichlorid $(ClHg)_2C_{11}H_{12}O_2N_2$. *B.* Durch Einw. von verd. Salzsäure auf das Triacetat des 1-[2(oder 4)-Hydroxymercuri-phenyl]-3.4-bis-hydroxymercuri-4-methoxy-3-methyl-pyrazolidons-(5) (S. 748) (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* 47, 2744). Besitzt keinen Schmelzpunkt. Löst sich etwas in Aceton, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

1-[2.4-Bis-hydroxymercuri-phenyl]-3-hydroxymercuri-4-methoxy-2.3-dimethyl-pyrazolidon-(5) $C_{12}H_{16}O_5N_2Hg_3$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot HC\text{——————}C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH \\ \quad OC\cdot N[C_6H_3(Hg\cdot OH)_2]\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$$

. — Trichlorid $(ClHg)_3C_{12}H_{13}O_2N_2$. *B.* Aus dem Tetraacetat des 1-[2.4-Bis-hydroxymercuri-phenyl]-3.4-bis-hydroxymercuri-4-methoxy-2.3-dimethyl-pyrazolidons-(5) (S. 749) beim Schütteln mit verd. Salzsäure (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* 47, 2740). — Mikrokrystallinisch. Besitzt keinen Schmelzpunkt. Schwer löslich in Aceton, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Gibt mit Schwefelammonium-Lösung nicht sofort Schwarzfärbung.

2-Äthyl-1-[2.4-bis-hydroxymercuri-phenyl]-3-hydroxymercuri-4-methoxy-3-methyl-pyrazolidon-(5) $C_{13}H_{18}O_5N_2Hg_3$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot HC\text{——————}C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH \\ \quad OC\cdot N[C_6H_3(Hg\cdot OH)_2]\cdot N\cdot C_2H_5 \end{array}$$

. — Trichlorid $(ClHg)_3C_{13}H_{15}O_2N_2$ (nicht näher beschrieben). *B.* Aus dem Tetraacetat des 2-Äthyl-1-[2.4-bis-hydroxymercuri-phenyl]-3.4-bis-hydroxymercuri-4-methoxy-3-methyl-pyrazolidons-(5) (S. 749) durch Schütteln mit verd. Salzsäure (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* 47, 2742).

2-Äthyl-1-[4.6(?)-bis-hydroxymercuri-2-methyl-phenyl]-3-hydroxymercuri-4-methoxy-3-methyl-pyrazolidon-(5) $C_{14}H_{20}O_5N_2Hg_3$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot HC\text{——————}C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH \\ \quad OC\cdot N[C_6H_2(CH_3)(Hg\cdot OH)_2]\cdot N\cdot C_2H_5 \end{array}$$

. — Trichlorid $(ClHg)_3C_{14}H_{17}O_2N_2$. *B.* Aus dem Tetraacetat des 2-Äthyl-1-[4.6(?)-bis-hydroxymercuri-2-methyl-phenyl]-3.4-bis-hydroxymercuri-4-methoxy-3-methyl-pyrazolidons-(5) (S. 749) beim Behandeln mit verd. Salzsäure (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* 47, 2743). Schwer löslich in Aceton, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Gibt mit Schwefelammonium-Lösung nicht sofort Quecksilbersulfid.

1-[2.5(?)-Bis-hydroxymercuri-4-methyl-phenyl]-3-hydroxymercuri-4-methoxy-2.3-dimethyl-pyrazolidon-(5) $C_{13}H_{18}O_5N_2Hg_3$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot HC\text{——————}C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH \\ \quad OC\cdot N[C_6H_2(CH_3)(Hg\cdot OH)_2]\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$$

. — Trichlorid $(ClHg)_3C_{13}H_{15}O_2N_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* 47, 2743). Schwer löslich in Aceton, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Gibt mit Schwefelammonium-Lösung nicht sofort Schwarzfärbung.

1-[2.4.6-Tris-hydroxymercuri-phenyl]-3-hydroxymercuri-4-oxy-2.3.4-trimethyl-pyrazolidon-(5) $C_{12}H_{16}O_6N_2Hg_4$ =

$$\begin{array}{l} (HO)(CH_3)C\text{——————}C(CH_3)\cdot Hg\cdot OH \\ \quad OC\cdot N[C_6H_2(Hg\cdot OH)_3]\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$$

. *B.* Das Tetraacetat entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-pyrazolon-(5) mit 4 Mol Quecksilberacetat auf 160°; man löst die Schmelze in Alkohol und fällt mit Äther (SCHRAUTH, BAUERSCHMIDT, *B.* 47, 2746). — Die Salze geben mit Schwefelammonium-Lösung erst bei starkem Kochen Quecksilbersulfid. — Tetrachlorid $(ClHg)_4C_{12}H_{12}O_2N_2$. Zersetzt sich bei ca. 245°. — Tetraacetat $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)_4C_{12}H_{12}O_2N_2$. Amorph, hygroskopisch. F: 237° (korr.; Zers.).

Register.

Vorbemerkungen s. Hptw. Bd. I, S. 939, 941.

B.

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

C.

D.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

Q.

R.

S.

T.

X.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

Zu Bd. III/IV des Ergänzungswerks.

Seite 58 Textzeile 2 v. u. statt: „$KHSO_3$“ lies: „$KHCO_3$“.
„ 238 Zeile 23—24 v. o. statt: „6-Oxo-4-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin“ lies: „3-Oxo-4-methyl-2.3.4.5-tetrahydro-pyridazin“.
„ 424 „ 2 v. u. statt: „125°“ lies: „225°“.
„ 535 „ 13 v. u. streiche: „den Dimethylester der“.
„ 650 1. Spalte Zeile 30 v. u. statt: „622“ lies: „662“.

Zu Bd. VI des Ergänzungswerks.

Seite 264 Zeile 25 v. o. statt: „Indoxylsäure“ lies: „Indoxyl“.
„ 639 2. Spalte Zeile 7 v. u. statt: „$C_{17}H_{15}OCl$“ lies: „$C_{17}H_{15}O_5Cl$“.

Zu Bd. VII/VIII des Ergänzungswerks.

Seite 395 Zeile 32 v. o. statt: „C., TH.“ lies: „C., LANG, *J. pr.* [2] **44**, 546“.

Zu Bd. IX des Ergänzungswerks.

Seite 263 Zeile 2 v. u. statt: „***γ-Methyl-γ-p-tolyl-isocrotonsäure***“ lies: „***γ-Methyl-γ-p-tolyl-vinylessigsäure***“.

Zu Bd. X des Ergänzungswerks.

Seite 241 Zeile 13 v. o. statt: „**x-Acetoxy-x-benzoyloxy-benzoesäure**“ lies: „**x-Oxy-x-acetoxy-x-benzoyloxy-benzoesäure**“.

Zu Bd. XI/XII des Ergänzungswerks.

Seite 235 Zeile 18—19 v. o. statt: „$[\alpha]_D^{20}$ +7,8° (in Aceton; p = 4,6)“ lies: „α_D^{20}: +0,18° (0,2741 g in 5,9286 g Aceton; l = 5 cm)“.

Zu Bd. XIII/XIV des Ergänzungswerks.

Seite 210 zwischen Zeile 29 und 30 v. o. schalte ein: „**[3-Äthoxy-6-acetamino-phenyl]-harnstoff** $C_{11}H_{15}O_3N_3 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)(CH_3\cdot CO\cdot NH)C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 3-Amino-4-acetamino-phenetol-hydrochlorid durch Einw. von wäßr. Kaliumcyanat-Lösung (MARON, BLOCH, *B.* **47**, 721). — F: 166°. — Geht beim Erhitzen in 5-Äthoxy-benzimidazolon über.“
„ 435 Zeile 26 v. o. nach: „Lösung“ füge zu: „nach Zusatz von Natronlauge“.
„ 495 „ 8 v. u. statt: „[4-Acetamino-anilino]-safranol“ lies: „die Anhydrobase des 9-[4-Acetamino-phenyl]-3-[4-acetamino-anilino]-2.7-dioxy-phenaziniumhydroxyds“.

Zu Bd. XV/XVI des Ergänzungswerks.

Seite 90 Zeile 4—3 v. u. statt: „α-Oxy-β-phenylhydrazono-buttersäure" lies: „α-Oxo-β-phenylhydrazono-buttersäure".
„ 149 „ 22 v. u. statt: „1-o-Tolyl-pyrazolon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 3696)" lies: „1-o-Tolyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 559)".
„ 160 „ 6 und 9 v. o. statt: „1-p-Tolyl-pyrazolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3696)" lies: „1-p-Tolyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 559)".
„ 570 „ 5—4 v. u. streiche: „dem Natriumsalz der".
„ 570 „ 3 v. u. statt: „$H_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2Na$" lies: „$H_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$".

Zu Bd. XVII/XIX des Ergänzungswerks.

Seite 884 Spalte 2 Zeile 4 v. u. statt: „-carbonsäure" lies: „-furancarbonsäure".

Zu Bd. XX/XXII des Ergänzungswerks.

Seite 5 Zeile 18 v. u. streiche: „in Methanol und".
„ 42 „ 23 v. u. statt: „*B.* 47, 2540" lies: „*B.* 47, 3272".
„ 402 „ 4 und 5 v. o. statt: „-p-tolylimid-(3)" lies: „-p-tolylimid-(2)"; statt: „$CH_3\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}{N(CH_3)}{>}CO$" lies: „$CH_3\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CH_3)}{>}C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$".
„ 404 „ 6 und 23 v. o. statt: „(Syst. No. 3596)" lies: „(Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 481)".
„ 495 „ 3 v. u. streiche: „beim Kochen mit Petroläther".
„ 498 „ 2 v. o. nach: „$H_2N\cdot NC_4(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$." füge ein: „Zur Konstitution vgl. KORSCHUN, ROLL, *Bl.* [4] 33 [1923], 58. — *B.* Aus α.β-Diacetyl-buttersäureäthylester und Hydrazin in schwach essigsaurer Lösung (K., R., *G.* 41 I, 188). — Krystalle (aus Ligroin). F: 112,5—113,5°; Kp_{18}: ca. 200° (K., R., *G.* 41 I, 188). — Verändert sich rasch an der Luft (K., R., *G.* 41 I, 189)."
„ 602 „ 29—30 v. o. statt: „die Verbindung der nebenstehenden Formel" lies: „[4-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1)]-diimid"; die danebenstehende Strukturformel ist zu streichen.
„ 624 „ 1 v. u. nach: „(H., *A.* 417, 147)." füge zu: „— $C_9H_{18}N_2 + 2\,HNO_3$. Gelblich. F: 182—183°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (H., *A.* 417, 145)."

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.


HONI SOIT QUI MAL Y PENSE
DIEU
DROIT